

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933

N° 16

ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE SUR LES POLYALCOOLS

(RÉACTION DE MALAPRADE)

Généralisation, extension aux corps voisins

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1933

PAR

Jacques LANGE

Pharmacien de la Faculté de Paris,

Ex-Moniteur aux Travaux Pratiques de Chimie Analytique,

Ancien Interne des Hôpitaux de Paris.

JURY { . MM. HÉRISSEY, *président.*
FABRE, *professeur.*
FLEURY, *agrégé.*

LES ÉDITIONS VÉGA

43, Rue Madame, 43

PARIS

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1932-1933

N° 16

ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE SUR LES POLYALCOOLS

(RÉACTION DE MALAPRADE)

Généralisation, extension aux corps voisins

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le

1933

PAR

Jacques LANGE

Pharmacien de la Faculté de Paris,

Ex-Moniteur aux Travaux Pratiques de Chimie Analytique,

Ancien Interne des Hôpitaux de Paris.

JURY

MM. HÉRISSEY, *président.*

FABRE, *professeur.*

FLEURY, *agrégé.*

LES ÉDITIONS VÉGA

43, Rue Madame, 43

PARIS

1933

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, *, § I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. *, § I.
P. DESFORT, *Secrétaire*, *, § I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, § I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, § I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, § I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, O. *, § I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, § I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, § I.	Chimie analytique.
GORIS, *, § I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *, § I.	Physique.
DAMIENS, *, § I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, § I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, § I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, § I.	Cryptogamie et Microbiologie
FABRE, § I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, § I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. *, § I.

Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. *, § I. et GUERBET, *, § I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, § I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, § I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, § I.	Minéralogie.
PICON, § I.	Chimie minérale.
BACH, § I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, § A.	MM. BACH, § I.
PICON, § I.	BEDEL, § I.
MASCRÉ, § I.	RÉGNIER, § I.
FLEURY, § I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, § I., *agrégé*, chargé des T. P. de 1^{re} année. Chimie générale.
FLEURY, § I. et RÉGNIER, § I. : *agrégés*,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, § I. Micrographie.
LEROUX, § I. Physique.
DEVAL, *, § I. Microbiologie.
DELABY, *, § I., PICON, § I. et MASCRÉ, § I. :
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, § I.



A MA FEMME

A MES PARENTS ET A MON FRÈRE

A MA FAMILLE

A MES AMIS

A LA MÉMOIRE
DE M. LE PROFESSEUR L. GRIMBERT

A MONSIEUR LE PROFESSEUR HENRI HÉRISSEY

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris,
Pharmacien des Hôpitaux,
Officier de la Légion d'Honneur.

*Hommage de respectueuse gra-
titude.*

A MONSIEUR PAUL FLEURY

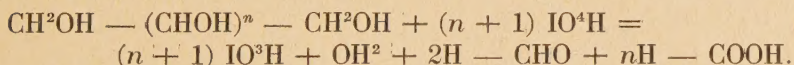
Professeur agrégé près la Faculté de Pharmacie de Paris,
Pharmacien en Chef des Asiles de la Seine.

*Témoignage de ma reconnais-
sance.*

ACTION DE L'ACIDE PERIODIQUE SUR LES POLYALCOOLS

INTRODUCTION

La réaction de MALAPRADE (31), est basée sur le pouvoir oxydant de l'acide periodique IO^4H en excès sur les polyalcools acycliques, de C^2 à C^6 , en solution aqueuse, à la température ordinaire et en milieu dilué (M/5 environ). MALAPRADE a montré que, sous cette influence, l'acide periodique est réduit à l'état d'acide iodique IO^3H , facilement caractérisable, et que l'oxygène disponible donne naissance uniquement à du formol et de l'eau, dans le cas du glycol, à un mélange de formol, d'acide formique et d'eau, dans le cas des polyalcools supérieurs. Cette réaction est irréversible et demande, pour être complète, 2 à 3 heures. Pour établir sa généralité, l'auteur l'a appliquée au mannitol, à l'adonitol, à l'érythritol, au glycérol et au glycol ; l'équation générale est la suivante :



Elle montre que chaque fonction alcool primaire donne naissance à une molécule de formol. Il y a donc production de deux molécules de ce corps d'une façon constante, pour un polyalcool de formule générale $\text{CH}^2\text{OH} - (\text{CHOH})^n - \text{CH}^2\text{OH}$. Les fonctions alcool secondaire sont transformées en un nombre égal de molécules d'acide formique. Enfin, pour une molécule de polyalcool, il y a autant de molécules d'acide periodique réduites, ou d'atomes d'oxygène fixés (puisque le passage de IO^4H à IO^3H correspond à la perte de 10) qu'il existe d'atomes de carbone, moins un, dans le polyalcool considéré.

MALAPRADE signale que dans les mêmes conditions que pré-

cédemment, le lactose et le saccharose réduisent l'acide periodique à l'état d'acide iodique, mais il ne donne aucune autre indication sur la réaction. LOEW et Aso (29) d'ailleurs, ont constaté, antérieurement, que le glucose est également attaqué par l'acide periodique, mais ces auteurs ne précisent pas la nature des produits de la réaction.

Si l'on envisage, maintenant, la présence d'un excès de polyalcool par rapport à l'acide periodique, il y a bien encore réduction de l'acide periodique quantitativement sous forme d'acide iodique, mais, le nombre de fonctions acides formées décroît quand l'excès de polyol croît. En milieu très concentré, la réduction va jusqu'à la production d'acide iodhydrique, puis d'iode, par action de l'acide iodique non réduit sur l'acide iodhydrique.

Dans tous les cas, la réaction s'effectue aussi bien avec l'acide periodique qu'avec un mélange de periodate de potassium $\text{I}^{\text{O}}\text{K}^4$, (plus facile à obtenir que l'acide correspondant) avec un excès d'acide sulfurique.

MALAPRADE est parvenu aux constatations précédentes en déterminant :

- 1°) le nombre de molécules d'acide periodique réduites ;
- 2°) le nombre de fonctions acide formées ;
- 3°) le nombre de molécules de formol produites.

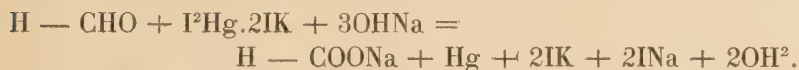
Voici comment MALAPRADE a établi ses résultats (31) :

La détermination du nombre de molécules d'acide periodique réduites à l'état d'acide iodique, par une molécule de polyalcool a été déduit du dosage d'un volume connu et en excès de solution periodique, avant et après action sur une quantité connue du corps considéré. L'acide periodique et les periodates ont été dosés par addition d'iodure et d'acide. Il y a alors réduction complète de l'acide periodique par l'acide iodhydrique; on titre l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite. On en déduit la quantité d'acide periodique, d'où le nombre de molécules d'acide periodique réduites par une molécule de polyalcool, ou le nombre d'atomes d'oxygène consommés.

La détermination du nombre des fonctions acides formées a été obtenu par dosage, au moyen de la potasse titrée et en présence de phénolphtaléine, de la somme de l'acide iodique et des acides organiques formés, après réduction de la totalité de l'acide periodique à l'état d'acide iodique par le polyalcool introduit en quantité calculée pour obtenir cette réduction complète, sans excès de l'un ou de l'autre. On en déduit le

nombre de fonctions acides produites par l'oxydation d'une molécule de polyalcool. Les résultats trouvés coïncident avec les équations chimiques admettant la formation exclusive, comme acide, du seul acide formique.

Enfin, le formol fut caractérisé par son odeur et son action réductrice sur le réactif au chlorure mercurique-sulfite neutre de sodium et soude. Il a été dosé par la méthode de DŒUVRE (15), basée sur la réduction de l'iodomercurate de potassium en solution alcaline par le formol, donnant lieu à la formation d'acide formique qui consomme de la soude suivant :



Le dosage acidimétrique de la quantité de soude consommée, fait connaître la quantité de formol entrée en réaction.

Ces méthodes simples ont permis à MALAPRADE de poser des conclusions précises. Cependant, leur spécificité n'étant pas absolue, il nous a paru intéressant de serrer la question de plus près, dans le but de confirmer, d'abord, et d'étendre, ensuite, les connaissances acquises sur ce sujet.

La réaction de MALAPRADE n'étant complète que dans le cas d'un excès d'acide periodique par rapport au polyalcool, nous nous placerons toujours dans ces conditions. L'équation établie, montrant alors que dans le cas le plus complexe, le milieu évolué renferme, jusqu'à plus ample informé, outre de l'acide periodique non réduit, un mélange d'acide iodique, de formol et d'acide formique, il est nécessaire, avant toute application, d'établir des méthodes analytiques *aussi spécifiques que possible*, permettant de mesurer, dans ces conditions, d'une part, la quantité d'oxygène fixée par une molécule de polyalcool donné en dosant l'acide periodique, d'autre part, de déterminer le formol et l'acide formique produits.

Dans une première partie nous sommes donc conduits :

1°) A doser et éliminer l'acide periodique en présence d'acide iodique (chapitre I).

2°) A doser un mélange de formol et d'acide formique en présence d'acides periodique et iodique (chapitre 2).

3°) A donner un exposé détaillé de la technique employée (chapitre 3).

La seconde partie du travail est consacrée à l'obtention et à la vérification des caractères de pureté des corps nécessaires

à cette étude, et la troisième partie, à la confirmation et à l'extension de la réaction de MALAPRADE.

Nous n'aborderons pas l'exposé de ce travail sans adresser nos remerciements respectueux à M. le Professeur Henri HÉRISSEY qui, nous ayant admis au Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris, après le décès de notre maître regretté, M. le Professeur Léon GRIMBERT, a bien voulu suivre le développement de nos recherches et nous faire le grand honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Nous assurons de notre profonde gratitude M. le Professeur Agrégé Paul FLEURY qui a constamment guidé nos travaux, ne cessant de nous prodiguer ses précieux conseils et ses encouragements. Nous l'associons, en outre, aux remerciements que nous adressons à M. le Professeur BOUGAULT et à M. le Professeur agrégé RÉGNIER qui ont bien voulu nous accueillir en qualité de Moniteur aux Travaux Pratiques de Chimie Analytique et par là faciliter notre tâche.

M. le Professeur FABRE a consenti à faire partie de notre jury de thèse : nous le remercions de cette marque de bienveillance.

Durant plus de quatre années d'Internat, MM. LEROUX et CHEYMOL, Pharmaciens des Hôpitaux de Paris, nous ont donné la preuve de leur sympathie en maintes circonstances : qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de notre vif attachement.

La réalisation matérielle de ce travail a pu être menée à bonne fin, grâce à l'aide constante de M. POIROT, Assistant à la Faculté, Pharmacien des Hôpitaux de Paris : c'est à ce titre que nous l'en remercions.

PREMIERE PARTIE

Etude des techniques

CHAPITRE PREMIER

Dosage et élimination de l'acide periodique en présence d'acide iodique.

Les méthodes susceptibles de doser l'acide periodique IO_4H en présence d'acide iodique IO_3H font appel, en général, aux propriétés oxydantes de l'acide periodique qui sont beaucoup plus marquées que celles de l'acide iodique et dont la plupart ont été étudiées par PÉCHARD (38) en 1899. On sait, en effet, que l'acide periodique oxyde l'acide arsénieux en acide arsénique, même en milieu neutre, en passant à l'état d'acide iodique. On connaît aussi l'action de l'acide periodique sur l'oxyde manganoux qui, en milieu alcalin, est oxydé, et réduit l'acide periodique à l'état d'acide iodique. Nous nous inspirerons donc des deux procédés décrits en y apportant quelques modifications originales, pour les appliquer au cas particulier qui nous occupe. Ils offrent, en effet, l'avantage d'être spécifiques de l'acide periodique, l'acide iodique lui-même, ne réagissant pas dans ces conditions ; de plus, ils nous permettent de nous débarrasser facilement de l'acide periodique qui n'a pas réagi, ce qui, pour nos recherches (1), présente un grand intérêt.

a) DOSAGE DE L'ACIDE PERIODIQUE, EN PRÉSENCE DE L'ACIDE IODIQUE, PAR L'ACIDE ARSÉNIEUX.

Si la technique classique (31) employée par MALAPRADE,

(1) Un exposé succinct de ces recherches a été publié en collaboration avec M. P. FLEURY (18).

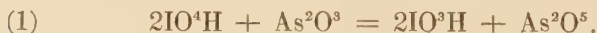
pour le dosage de l'acide periodique au moyen de l'iodure de potassium en milieu acide, présente un avantage incontestable en raison de sa simplicité, elle offre, par contre, de graves inconvénients.

En premier lieu, elle *manque de spécificité* : l'iodate résultant de la réduction du periodate par le polyol libère de l'iode sous la même influence que le periodate.

De plus, la différence, entre l'iode totalement libérable par l'action de l'iodure en milieu acide sur un volume donné d'une solution d'acide periodique, et sur ce même volume après action sur un polyalcool, porte sur deux chiffres élevés et voisins, puisqu'un volume déterminé d'une solution d'acide periodique, après sa *réduction totale* en iodate, libère encore sous l'influence d'un excès d'iodure en milieu acide, *les 3/4 de l'iode libérable*, dans ces mêmes conditions, avant que la réduction de l'acide periodique en acide iodique n'ait eu lieu. Cette circonstance amène ainsi une *imprécision* marquée sur le résultat des dosages.

Ces faits nous ont conduit à l'étude d'une nouvelle technique de dosage de l'acide periodique à la fois simple et exempte des inconvénients signalés. Elle est basée sur les données suivantes :

Principe. — En milieu bicarbonaté, l'acide periodique oxyde totalement l'acide arsénieux en acide arsénique, tandis que l'acide periodique passe à l'état d'acide iodique. On peut schématiquement représenter la réaction de la façon suivante :



Mais l'expérience a montré que, dans ces conditions, la réaction est très lente : elle demande, pour être complète, 2 à 3 heures à la température ordinaire. Pour la rendre plus rapide, il suffit d'ajouter une petite quantité d'*iodure*. On comprend facilement le rôle *catalytique* de ce sel, puisque l'acide periodique libère, même en milieu alcalin, l'iode des iodures selon l'équation :



Cet iode vient alors oxyder l'acide arsénieux en retournant à l'état d'iodure :



La réaction demande alors 5 minutes environ pour être complète.

Nous avons d'ailleurs constaté, notre travail terminé, que cette réaction avait été étudiée, *au point de vue cinétique*, en 1922, par E. ABEL (1), qui ne paraît pas d'ailleurs avoir envisagé son application analytique. Cette méthode s'apparente étroitement à la méthode précédemment indiquée par MULLER en 1913. Cet auteur, avec JACOB (33), emploie un milieu bicarbonaté additionné de soude jusqu'à forte alcalinité, puis d'un excès d'acide arsénieux titré et d'iodure de potassium. Il chauffe à 50° et, après réaction, titre l'excès d'acide arsénieux par la solution décimale d'iode. Quelques mois plus tard, il revient sur la question et propose, avec WEGELIN (34) de substituer à l'alcali, un mélange de borate de sodium et d'acide borique, auquel il ajoute de l'iodure de potassium sans acide arsénieux. Il titre à l'acide arsénieux l'iode libéré. BARNEBEY (6), en 1922, remplace dans cette dernière technique le milieu boraté par le milieu bicarbonaté, et remarque que pour titrer l'iode libéré, il faut éviter l'emploi de l'hyposulfite de sodium et qu'il est donc nécessaire d'utiliser l'acide arsénieux.

Ces techniques ne pouvaient nous convenir, car notre intention est de titrer l'acide periodique dans des milieux contenant divers composés organiques assez facilement oxydables et, en particulier, du formol ; il nous faut donc éviter, d'une part, l'action de la chaleur, et, d'autre part, d'un milieu trop alcalin (méthode de MULLER et JACOB) ainsi que la libération de l'iode en milieu bicarbonaté (méthode de BARNEBEY), susceptible d'attaquer, même à froid, les substances contenues dans le milieu où s'opère le dosage.

La méthode dont nous avons signalé le principe répond, par contre, au but que nous nous proposons.

Remarquons que, dans des conditions bien déterminées, il n'y a pas à craindre de libération d'iode par action de l'iodate sur l'iodure car, comme l'a montré AUGER (5), si l'action de l'acide carbonique sur un mélange neutre d'iodate et d'iodure est susceptible de libérer un peu d'iode, on supprime toute libération d'iode de ce chef, en ajoutant au milieu un excès suffisant de bicarbonate de soude (soit au moins 6 molécules pour une molécule d' IO_3K).

Dès lors, si d'après les principes que nous avons énoncés, on introduit un volume V d'acide arsénieux, en excès, dans un mélange d'iodure de potassium et d'acide periodique, en milieu bicarbonaté, puis que l'on titre à l'iode l'acide arsé-

nieux non oxydé, la différence, entre V et le volume v d'iode nécessaire à la saturation de l'excès d'acide arsénieux, indiquera le volume V' d'acide arsénieux oxydé par l'acide periodique.

D'autre part, si on ajoute le même volume d'acide periodique à un volume connu de solution de polyalcool de concentration donnée, et, qu'après oxydation complète de ce dernier, on introduise les mêmes volumes d'acide arsénieux, soit V , et d'iodure de potassium que précédemment, après passage en milieu bicarbonaté, comme il y aura eu consommation d'acide periodique par le polyalcool, il subsistera une plus grande quantité d'acide arsénieux. Par suite, son titrage à l'iode nécessitera l'emploi d'un volume v' plus grand que v du premier dosage. La différence de V et v' indiquera le volume V'' d'acide arsénieux oxydé par l'acide periodique non réduit.

Si l'on retranche le premier résultat V' du second V'' , on obtiendra le volume d'acide arsénieux oxydé par l'acide periodique correspondant au volume de solution de polyalcool mis en expérience. En fait, la différence entre la seconde et la première lecture en iode $v' - v$ conduit d'ailleurs au même résultat.

Connaissant le volume de solution décimale d'acide arsénieux oxydé par un volume donné de solution d'acide periodique en l'absence de polyalcool, d'une part, et en présence d'un volume connu de solution de polyol de concentration donnée, d'autre part, on peut en déduire le nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule du polyalcool considéré sous l'influence de l'acide periodique et, par conséquent, connaissant l'équation de la réaction, la quantité de polyol oxydé. On conçoit, dès lors, que la méthode indiquée puisse devenir un procédé de dosage des polyalcools.

En outre, elle peut servir au dosage de l'acide periodique ou des periodates.

Enfin l'acide iodique étant sans action sur l'acide arsénieux, dans les conditions où ce dernier est oxydé par l'acide periodique, on pourra doser les periodates en présence d'iodates. Par différence avec la méthode à l'acide iodhydrique, qui dose la somme iodate + periodate, on pourra en déduire la quantité d'iodate.

La conception du dosage de l'acide periodique par l'acide arsénieux reposant sur des principes connus isolément, mais

non encore utilisés sous la forme indiquée, il nous a semblé nécessaire d'en effectuer une étude rationnelle procédant par stades successifs.

Étude de l'action de l'acide periodique seul, et en présence des polyalcools, sur l'acide arsénieux.

1° Calcul du volume des réactifs à mettre en œuvre.

Acide arsénieux. — On met en œuvre un volume constant de 20 cm³ de solution de periodate trisodique M/40 (1), volume qui on le verra plus tard, convient parfaitement aux déterminations à effectuer.

Or, une molécule d'acide periodique IO⁴H ou d'un periodate tel que IO⁶Na³H², peut libérer 8 atomes d'iode sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique selon :



Par conséquent, 1000 cm³ de periodate M/40 libéreront, sous la même influence, 25 gr. 40 d'iode ou 2.000 cm³ d'iode N/10. 20 cm³ libéreront, par suite, 40 cm³ d'iode N/10 dont un quart seulement, soit 10 cm³, est utilisable pour oxyder l'acide

(1) La solution M/40 de periodate trisodique IO⁶Na³H² = 294 contiendra $\frac{294 \text{ gr.}}{40}$, soit 7 gr. 35 de periodate par litre. La solution d'acide periodique de même titre s'obtiendra en ajoutant $\frac{3000 \text{ cm}^3}{40}$, soit 75 cm³ d'acide sulfurique normal par litre. En définitive, la solution de periodate trisodique M/40 ou d'acide periodique M/40, aura la composition suivante :

Periodate trisodique IO ⁶ Na ³ H ²	7 gr. 35
Solution normale d'acide sulfurique	75 cm ³
Eau distillée q. s. pour	1000 cm ³

Le periodate de sodium, comme on le verra, pouvant retenir plus ou moins d'eau, il est nécessaire, si l'on désire avoir une solution exactement titrée, de déterminer sa teneur en iode par dosage de l'iode libéré par action du mélange acide sulfurique-iode. On en déduit le pourcentage en sel IO⁶Na³H² et l'on modifie en conséquence le chiffre théorique de 7 gr. 35. Mais, la plupart des dosages effectués étant différentiels, ils suffit de s'assurer seulement du titre en iode libérable de la solution préparée d'après la formule précédente, sous l'influence du mélange acide sulfurique-iode.

Pour préparer la solution, on pèse le periodate ; on l'introduit dans un ballon jaugé et on le dissout à froid dans l'acide sulfurique ; on complète enfin au volume voulu avec de l'eau distillée.

La conservation de la solution obtenue est pratiquement indéfinie.

arsénieux. Par suite, en utilisant 15 cm^3 d'acide arsénieux N/10 (2), on fera intervenir un excès suffisant.

Bicarbonate de soude. — La solution de periodate de sodium M/40 renfermant 75 cm^3 d'acide sulfurique normal par litre (page 15), 20 cm^3 de cette même solution seront saturés par 0 gr. 126 CO^3NaH , ou par 3 cm^3 , 15 de solution à 40 pour 1000. Comme il en faut en excès, on prendra 5 cm^3 .

Dans le cas où l'on opère sur une solution de polyalcool oxydée par l'acide periodique, on agit en présence d'un excès d'acide sulfurique, fixé, comme on le verra plus loin, à 2 cm^3 de solution à 20 pour 100 en volume, d'acide sulfurique pur à 93 pour 100 en poids ($d = 1,833$). Ces 2 cm^3 de dilution correspondent à 0 gr. 68 SO^4H^2 qui seront saturés par 1 gr. 17 CO^3NaH ou 29 cm^3 2 de solution à 40 pour 1.000. Il faudra donc utiliser alors, au total, 3 cm^3 15 + 29 cm^3 2, soit 32 cm^3 35 de bicarbonate de soude à 40 pour 1.000 ou, sensiblement 35 cm^3 , puisqu'il en faut un excès.

Iodure de potassium. — Ce réactif agissant comme catalyseur, on fixe arbitrairement la quantité employée à 1 cm^3 de solution à 20 pour 100.

2° Vérification des réactifs.

Après avoir vérifié la correspondance exacte de la solution décimormale d'acide arsénieux par rapport à la solution décimormale d'iode, on détermine d'abord, au moyen du mélange acide sulfurique-iodure, l'iode libérable par 20 cm^3 de solution M/40 de periodate, soit par exemple 38 cm^3 40, dont un quart seulement, soit 9 cm^3 , 60 correspond à la transformation d' IO^4H en IO^3H . Théoriquement, l'oxydation de

(1) La solution décimormale d'acide arsénieux, en milieu bicarbonaté, s'obtient, d'après TREADWELL (45) de la façon suivante :

Peser exactement 4 gr. 948 d'anhydride arsénieux pur et sec, desséché 12 heures sur chlorure de calcium, ou 2 heures à l'étuve. Les introduire dans une fiole jaugée de 1.000 cm^3 . Y ajouter une solution aqueuse de soude pure, en quantité suffisante pour dissoudre, soit 50 cm^3 de soude 2N. Chauffer légèrement pour dissoudre totalement (ce qui demande 2 à 3 minutes). Ajouter une goutte de solution de phénolphthaléine, puis de l'acide sulfurique étendu jusqu'à décoloration de la solution.

D'autre part, dissoudre 20 gr. de bicarbonate de soude dans 500 cm^3 d'eau froide. Filtrer et ajouter cette solution à la solution précédente. Si le liquide reprend une teinte rose, y ajouter une quantité suffisante d'acide sulfurique pour décolorer. Compléter à 1.000 cm^3 .

15 cm³ d'acide arsénieux N/10, par 20 cm³ de periodate M/40 (susceptible d'oxyder 10 cm³ de solution N/10 d'acide arsénieux), devrait laisser subsister un excès de 15 cm³ — 10 cm³, soit 5 cm³ d'acide arsénieux N/10. D'après le résultat trouvé par la méthode acide sulfurique-iodure, cet excès serait de 15 cm³, 10 — 9 cm³; 60 ou 5 cm³, 50.

3° Application à l'acide periodique seul en milieu primitivement peu acide.

On réalise quatre mélanges identiques au suivant, en mélangeant, dans l'ordre :

Solution décimormale d'acide arsénieux	15 cm ³ .
Solution de bicarbonate de soude à 40 pour 1.000	5 cm ³ .
Solution de periodate de sodium M/40	20 cm ³ .
Solution d'iodure de potassium à 20 pour 100..	1 cm ³ .

Après 5 minutes de contact, on dose, au moyen de l'iode N/10, l'acide arsénieux en excès. Les lectures sont de : 5 cm³ 63, 5 cm³, 62, 5 cm³, 59; 5 cm³, 63, chiffres voisins de 5 cm³ 50, calculé ci-dessus, indiquant que l'oxydation de l'acide arsénieux s'effectue selon les prévisions indiquées.

4° Application à l'acide periodique seul en milieu primitivement très acide.

Pour se trouver dans les conditions d'acidité des essais ultérieurs effectués en présence de polyalcools, on titre à l'iode, au bout de 5 minutes, l'excès d'acide arsénieux subsistant dans trois essais identiques au suivant, obtenus en mélangeant dans l'ordre :

Solution décimormale d'acide arsénieux	15 cm ³
Solution de bicarbonate de soude à 40 pour 1.000	50 cm ³
(pour avoir la certitude d'être en milieu alcalin).	
Solution de periodate de sodium M/40	20 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	2 cm ³
Solution d'iodure de potassium à 20 pour 100..	1 cm ³

Les lectures à l'iode étant de 5 cm³, 62, 5 cm³, 64, 5 cm³, 65, sont en coïncidence encore avec le volume de 5 cm³ 5 précédemment calculé. Par conséquent, en milieu bicarbonaté, l'oxydation de l'acide arsénieux par l'acide periodique a lieu selon notre hypothèse.

Conclusions. — Nous venons de voir, au cours de l'étude précédente, que la technique de dosage de l'acide periodique par l'acide arsénieux, telle qu'elle a été indiquée est très exacte, à condition d'opérer en milieu nettement bicarbonaté. Conséquemment, une quantité insuffisante de bicarbonate pouvant laisser subsister une faible acidité momentanée au moment de l'addition de solution acide de polyalcool, acidité à la faveur de laquelle l'acide periodique et l'acide iodique libéreront de l'iode par action sur l'iodure de potassium, il y a lieu d'ajouter celui-ci aux autres réactifs en dernier lieu. Dès lors, nous sommes autorisé à opérer en présence d'un polyalcool, tel que l'inositol ou le mannitol.

5° Application en présence d'un polyalcool.

Nous avons pu alors facilement appliquer cette technique au dosage des polyalcools par la réaction de MALAPRADE. Mais, nous verrons, au moment de l'emploi du dimédon (diméthyl-dihydrorésorcine) pour le dosage du formol issu des polyalcools, dans le résidu du dosage arsenical, qu'un excès de bicarbonate de soude nuit au procédé. A ce moment, nous serons conduit à modifier la technique. Cependant, celle que nous allons indiquer succinctement d'abord, répondant au but à atteindre, à savoir la mesure du degré d'oxydation des polyalcools, et nous ayant fourni de nombreux et bons résultats, en particulier avec l'inositol, ne peut être passée sous silence. Il suffit de la considérer comme une technique transitoire, d'une valeur certaine, permettant d'accéder à une technique définitive, qu'il eût été préférable, évidemment, d'appliquer systématiquement, si l'on avait pu l'établir dès le début.

6° Première technique de dosage des polyalcools par l'acide arsénieux.

Si l'on n'a pas à doser le formol par la diméthyl-dihydrorésorcine, on emploie sensiblement la technique définitive décrite pages 78 et 79, mais, après oxydation, on supprime la neutralisation par la soude (voir page 79) qu'on remplace par l'addition d'un grand excès de solution de bicarbonate de soude à 40 pour 1.000, soit 100 cm³, par exemple.

Remarque. — Dans le but de diminuer le nombre des mesures volumétriques, et le volume total des réactifs utilisés, on peut

remplacer les 100 cm³ de solution de bicarbonate de soude à 40 pour 1000 par 4 grammes de ce sel pulvérisé.

*7° Cas où le dosage arsenical des polyalcools
doit être suivi du dosage du formol par le dimédon.*

Comme il est signalé ci-dessus et comme on le démontrera ultérieurement, si un grand excès de bicarbonate est sans importance pour le dosage des polyalcools, il n'en est plus de même lorsqu'on se propose d'entraîner, au moyen du dimédon, le formol qui a pris naissance par action de l'acide periodique. En effet, le produit de condensation qui en résulte ne se forme qu'incomplètement lorsqu'on a ajouté une quantité de bicarbonate de soude égale à celle qu'on vient d'indiquer, soit 4 grammes. Si l'on veut obtenir un entraînement complet du formol, il est de toute nécessité de réduire la quantité de ce sel. Mais, le dosage arsenical n'est lui-même possible qu'en milieu nettement bicarbonaté. On peut espérer concilier ces conditions en réalisant, d'abord, la neutralisation exacte de l'acidité apportée par la liqueur à doser, au moyen de la soude, pour ne faire agir ensuite que la faible quantité de bicarbonate apportée par les 15 cm³ de solution arsenicale : des expériences ultérieures démontreront qu'alors le produit de condensation du formol avec le dimédon se forme sans difficultés (voir page 72).

Avant de vérifier et d'effectuer cette transformation de la technique, on s'assure du titre en iode libérable de 20 cm³ de solution de periodate trisodique sous l'influence de l'acide iodhydrique. On constate alors, que l'addition de 2 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 et de 6 cm³ d'iodure de potassium à 20 pour 100 nécessite l'emploi de 38 cm³ 40 d'hyposulfite décinormal, pour décolorer l'iode libéré, dont un quart seulement correspond à l'oxygène actif, soit 9 cm³ 60.

On titre également la solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume, par rapport à une solution de soude à 30 pour 100, en présence de phénolphtaléine. Pour 2 cm³ d'acide, on trouve successivement :

1 cm³ 90, 1 cm³ 95, 1 cm³ 95 de soude à 30 pour 100.

Enfin, on dose la solution décinormale d'acide arsénieux par rapport à la solution décinormale d'iode. On constate ainsi que 15 cm³ As²O³N/10 = 15 cm³ 30 I N/10. Les solutions ne se correspondent pas. Mais la connaissance relative de leur

titre suffit : nous rappelons, en effet, que le dosage étant différentiel, la solution d'acide arsénieux n'a pas besoin d'être rigoureusement décimale.

D'après les résultats des deux premières déterminations, il est facile de calculer que, pour 15 cm³ d'acide arsénieux et 20 cm³ de periodate M/40, correspondant à 9 cm³ 60 d'iode N/10 « actif », il subsistera un excès d'acide arsénieux décimale égal à 15 cm³ 3 — 9 cm³ 6, soit 5 cm³ 7, correspondant au volume d'iode qu'on lira sur la burette.

Il nous est dès lors possible de comparer ce résultat théorique à ceux que fourniront, d'une part, le dosage pratiqué selon la technique initiale et, d'autre part, le dosage modifié comme il a été dit.

En tenant compte de la technique indiquée page 18, on mélange donc, d'une part :

Solution de periodate trisodique M/40	20 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	2 cm ³
Solution de bicarbonate de soude à saturation (80 pour 1000)	52 cm ³
(= 4 gr. CO ³ NaH sensiblement).	
Solution décimale d'acide arsénieux	15 cm ³
(= 0 gr. 30 CO ³ NaH).	
Solution d'iodure de potassium à 20 pour 100 ..	1 cm ³

Le liquide obtenu est nettement alcalin au tournesol.

D'autre part, on réalise trois essais identiques au suivant :

Solution de periodate trisodique M/40	20 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	2 cm ³
Solution de soude à 30 pour 100	1 cm ³ 90
Solution décimale d'acide arsénieux	15 cm ³
(= 0 gr. 30 CO ³ NaH).	
Solution d'iodure de potassium à 20 pour 100.	1 cm ³

Il ne se produit aucun dégagement gazeux dans ces mélanges, qui sont légèrement, mais nettement alcalins au tournesol.

Après un contact de 5 minutes, on dose l'excès d'acide arsénieux au moyen d'iode N/10, dans toutes les solutions.

Dans le cas du premier mélange, on lit à l'iode N/10 : 5 cm³ 70, et, pour la seconde série :

5 cm³ 65 — 5 cm³ 65 — 5 cm³ 70,

la valeur prévue étant 5 cm³ 70.

Tous les dosages étant en concordance parfaite, on en déduit que le dosage de l'acide periodique par l'acide arsénieux, après neutralisation exacte de l'acidité préexistante par la soude, puis passage en milieu faiblement, mais nettement bicarbonaté, est d'une grande exactitude.

Nous proposons, par suite, dans le cas où l'on opère en présence d'un polyalcool, la technique définitive qu'on trouvera exposée pages 78 et 79.

Si l'on a simplement à doser l'acide periodique seul ou en présence d'acide iodique, on opérera de la façon suivante :

*Technique de dosage de l'acide periodique seul,
ou en présence d'acide iodique, par l'acide arsénieux.*

Dans un récipient, on introduit successivement un volume (5 à 25 cm³) de solution de periodate neutre à la phtaléine, tel qu'il représente, au plus, 5 à 6 cm³ d'une solution décimolaire (M/10) d'acide periodique IO⁴H (donc susceptible d'oxyder 10 à 12 cm³ de solution décimolaire d'acide arsénieux, d'après l'équation (1) page 12), puis 5 cm³ d'une solution saturée de bicarbonate de soude (soit environ à 80 pour 1000), 15 cm³ d'une solution décimolaire bicarbonatée d'acide arsénieux et 1 cm³ d'une solution à 20 pour 100 d'iodure de potassium. Après un contact de 5 minutes à la température du laboratoire, on titre l'excès d'acide arsénieux par une solution décimolaire d'iode. Par différence, on a le volume de solution décimolaire d'acide arsénieux consommé par la réaction, volume qui mesure la quantité d'acide periodique introduite.

Calcul. — De l'équation, on déduit que 1 cm³ de solution décimolaire d'acide arsénieux consommé représente 0 cm³ 5 de solution M/10 (décimolaire) d'acide periodique IO⁴H, soit 0 gr. 0096 IO⁴H.

La méthode fournit des résultats exacts à 1 ou 2 pour 100 près, par rapport à la méthode de titrage en milieu acide en présence d'iodure de potassium.

Avantages du procédé à l'acide arsénieux. — De même que la technique employée par MALAPRADE, la méthode à l'acide arsénieux présente plusieurs avantages communs :

1°) Elle est simple et n'exige que des réactifs d'un usage courant dans les laboratoires ;

2°) Elle ne nécessite pas l'emploi d'un periodate chimiquement pur, puisque l'on opère par différence et que, de plus, les iodates sont inactifs sur l'acide arsénieux ;

3°) Elle permet le dosage de faibles quantités de polyalcools et élimine l'acide periodique à l'état d'acide iodique.

En outre :

4°) Elle est spécifique de l'acide periodique ;

5°) Elle est plus économique que la méthode à l'iodure en liqueur acide ;

6°) Enfin, elle est également plus précise, la différence entre les deux lectures portant sur des chiffres peu élevés et très différents.

CONCLUSIONS

L'acide arsénieux est totalement oxydé par l'acide periodique en milieu bicarbonaté, grâce à l'action catalytique rapide d'une faible quantité d'iodure alcalin. L'acide periodique étant lui-même réduit quantitativement par les polyalcools, la méthode est applicable au dosage de l'acide periodique et des periodates, isolés ou en présence d'iodates et au dosage des polyalcools en solution aqueuse. Enfin, elle élimine l'acide periodique sous forme d'acide iodique, par perte d'oxygène.

Nous allons étudier, maintenant, le dosage et l'élimination de l'acide periodique en présence d'acide iodique au moyen du carbonate manganoux.

b) DOSAGE DE L'ACIDE PERIODIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE IODIQUE PAR LE CARBONATE DE MANGANÈSE.

Comme nous l'avons déjà signalé, l'une des propriétés classiques des periodates est celle d'oxyder les sels manganoux. Nous avons utilisé cette propriété en faisant agir le periodate sur le carbonate manganoux qui se transforme partiellement en oxydes suroxygénés, tandis que IO^4H est réduit à l'état de IO^3H . Dans le but d'étudier cette oxydation, il importe, en premier lieu, de préciser le phénomène par quelques essais préliminaires qui nécessiteront, incidemment,

une étude rapide et pratique *d'isolement* du précipité de carbonate manganeux plus ou moins suroxydé. Cette séparation est, en effet, nécessaire, l'oxygène « actif » de ce précipité étant déterminé d'après l'iode libéré au moyen du mélange acide sulfurique-iodure. On conçoit que, dans le cas contraire, il y aurait une libération supplémentaire d'iode par action de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique sur l'acide iodique, produit possible de la réduction de l'acide periodique.

L'oxydation des sels de manganèse en milieu alcalin, ou mieux, de l'oxyde ou du carbonate manganeux par l'acide periodique ayant été vérifiée, il nous restera à démontrer qu'elle est complète, à l'aide d'une technique appropriée basée sur une hypothèse que l'expérience aura pour but de vérifier. Cette technique constituera un nouveau procédé de dosage et d'élimination de l'acide periodique, applicable en présence des polyalcools et de leurs produits d'oxydation si ceux-ci n'influencent pas les résultats.

La vérification de ces données fait l'objet des expériences suivantes.

L'acide periodique oxyde-t-il les sels de manganèse en milieu alcalin ?

Si, dans un ERLEMMMEYER on mélange, dans l'ordre :

Solution acide de periodate disodique à 1 pour 100.	10 cm ³
Solution de carbonate de sodium (10 OH ²) à 143	
pour 1000	1 cm ³
Solution de sulfate de manganèse à 1 pour 100 ..	2 cm ³

l'addition du carbonate au periodate de sodium n'amène aucune modification visible, alors que le sulfate de manganèse conduit à la formation d'un précipité brun noir.

On réalise alors un mélange témoin avec :

Solution de carbonate de sodium (10 OH ²) à 143	
pour 1000	1 cm ³
Solution de sulfate de manganèse à 1 pour 100 ..	2 cm ³

donnant un précipité blanc brunissant à l'air.

Si l'on filtre alors, l'expérience montre que le filtrat de la solution de periodate ne contient plus d'acide periodique. Au contraire, l'étude du précipité, après séparation sur creuset de Gooch et lavage, puis titrage iodométrique, (selon une tech.

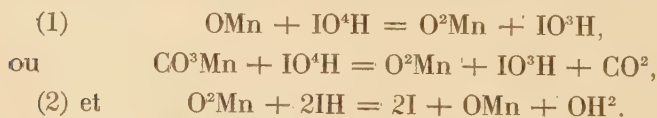
nique décrite plus loin) montre que le précipité est très fortement oxydé.

Le carbonate de manganèse est donc oxydé à froid par l'acide periodique avec formation d'un précipité brun noir, (bioxyde de manganèse ?) insoluble.

Il reste à déterminer, maintenant, si, en présence d'une quantité de sulfate de manganèse constante, déduite par le calcul de la quantité correspondante d'acide periodique, cet acide variant jusqu'à la limite supérieure établie, les quantités de bioxyde de manganèse formées et, par suite d'iode libérable sous l'influence du mélange acide sulfurique-iodure, sont proportionnelles à la quantité d'acide mis en œuvre. En d'autres termes, l'acide periodique se trouve-t-il totalement réduit en oxydant, d'une façon concomitante, le carbonate manganeux ? S'il en est ainsi, on peut concevoir cette oxydation comme l'indique l'hypothèse ci-dessous.

*L'acide periodique oxyde-t-il quantitativement
le carbonate de manganèse ?*

On suppose que le manganèse, à l'état de protoxyde OMn , dans le carbonate de manganèse, passe à l'état de bioxyde O^2Mn , sous l'influence de l'acide periodique, tandis que l'acide periodique IO^4H , passe à l'état d'acide iodique IO^3H . Le précipité de bioxyde de manganèse, avant d'être traité par le mélange acide sulfurique-iodure, doit être isolé en raison de la présence d'acide iodique. Sous l'influence de l'acide iodhydrique, le bioxyde de manganèse passe à l'état de protoxyde, en libérant une quantité d'iode équivalente à l'oxygène actif du précipité. Les équations suivantes traduisent ces faits :



Donc, 1.000 cm^3 de solution *moléculaire* d'acide periodique (ou de periodate $\text{IO}^6\text{Na}^3\text{H}^2$) doivent fixer sur OMn (CO^3Mn , provenant de $\text{SO}^4\text{Mn} + \text{CO}^3\text{Na}^2$), une quantité d'oxygène telle, que par action de l'acide iodhydrique, il y ait libération de 2 I , soit 2.000 cm^3 d'iode normal.

Par conséquent, une libération de 2.000 cm^3 d'iode normal correspondant à 2.000 cm^3 d'hyposulfite N, proviendra de

1 IO^4H = 191 gr. 9 IO^4H . 1 cm^3 $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ N correspondra par suite à $\frac{191 \text{ gr. } 9}{2000} = 0 \text{ gr. } 0959 \text{ IO}^4\text{H}$, et, 1 cm^3 $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ N/10 à 0 gr. 00959 IO^4H .

Ce raisonnement nous permet de déduire les quantités de carbonate de manganèse, ou plutôt, de sulfate de manganèse et de carbonate de sodium à mettre en œuvre, pour obtenir une oxydation complète, par une quantité de periodate trisodique donnée.

Calcul du sulfate de manganèse. — Le calcul montre, si l'on emploie la solution M/80 de periodate trisodique à 3 gr. 675 pour 1000 (préparée comme la solution M/40, page 15), que 10 cm^3 ou 0 gr. 03675 $\text{IO}^6\text{Na}^3\text{H}^2$ oxyderont 0 gr. 027 SO^4Mn . 4 OH^2 ou 0 gr. 018 SO^4Mn , soit 1 cm^3 8 de solution de SO^4Mn , ou 2 cm^3 70 de solution de SO^4Mn . 4 OH^2 à 1 pour 100.

Calcul du carbonate de sodium. — Dans les conditions précédentes, on calcule qu'il faut employer 1 cm^3 32 de solution de CO^3Na^2 . 10 OH^2 à 143 pour 1000.

On a adopté arbitrairement un volume de 3 cm^3 . Dans le cas actuel, ce choix n'a pas d'importance, mais, nous verrons plus tard, à propos de l'application du procédé au mannitol, qu'on ne peut augmenter, au delà d'une certaine limite, la concentration du carbonate alcalin.

Essais préliminaires. — Avant d'indiquer la technique suivie pour l'étude de l'oxydation du carbonate de manganèse par l'acide periodique, nous avons procédé à un certain nombre d'essais, comme suit :

1°) On a vérifié, sur des mélanges de periodate de sodium, carbonate de sodium et sulfate de manganèse, que la réaction d'oxydation était instantanée et qu'on pouvait laisser évoluer ces mélanges pendant 2 à 3 heures, sans inconvénient.

2°) On a observé que l'agitation des liquides, au début, était indispensable.

3°) On a constaté qu'il était nécessaire de mélanger les réactifs dans l'ordre : periodate et carbonate de sodium, sulfate de manganèse, sous peine d'obtenir des résultats aberrants. En effet, si l'on ajoute au carbonate de sodium, le sulfate de manganèse, puis le periodate, on obtient bien, en premier lieu, un précipité blanc de carbonate de manganèse comme précédemment, mais, ce précipité passe au brun chocolat clair par adjonction de periodate et non au brun foncé,

pour une même quantité d'oxydant. Le précipité final ainsi obtenu est toujours plus clair. Il est également plus ténu, et, sous l'influence de l'acide iodhydrique, *il libère toujours une quantité d'iode légèrement supérieure* à celle du précipité correspondant à la même quantité d'acide periodique additionnée successivement de carbonate de sodium, puis de sulfate de manganèse. Il est probable, par suite, que le précipité renferme une certaine quantité de periodate de manganèse.

Enfin, quand on ajoute le sulfate au periodate, il ne se produit aucune modification visible. Si l'on verse ensuite, goutte à goutte, 3 cm³ de carbonate de sodium à 143 pour 1.000 on constate, indépendamment du passage de l'acidité à l'alcalinité, pour 2 cm³ environ de carbonate, qu'au fur et à mesure de l'addition du carbonate, le précipité se forme et passe successivement du lilas au rouge brique, puis au brun noir. Malgré cette observation cependant, si l'on dose l'iode libérable sous l'influence du mélange acide sulfurique-iodure, on remarque que le précipité libère des quantités d'iode très supérieures au chiffre théorique, soit 9 cm³ 45 et 9 cm³ 50, défalcation faite de l'iode libéré par un témoin correspondant (0 cm³ 40).

Le phénomène est donc différent d'un mélange effectué dans l'ordre : periodate et carbonate de sodium, sulfate de manganèse. Son étude n'a pas été poussée plus avant, mais il indique l'importance qu'il y a de respecter l'ordre d'affusion des réactifs préalablement établi.

Dans les conditions des mélanges periodate de sodium-sulfate de manganèse et carbonate de sodium, il faut admettre l'hypothèse de la formation initiale d'un periodate de manganèse non totalement décomposé par le carbonate de sodium et faisant partie intime du précipité.

4°) Ayant constaté que l'acide periodique oxydait le mélange de carbonate de sodium et de sulfate de manganèse, c'est-à-dire le carbonate de manganèse, il était naturel de songer à substituer ce sel au mélange des deux premiers.

Après avoir calculé que les quantités de carbonate de sodium et de sulfate de manganèse utilisées précédemment fournissaient 0 gr. 076 CO³Mn, on a donc fait agir 10 cm³ de periodate trisodique à 1 pour 100 sur 0 gr. 076 CO³Mn (milieu acide), d'une part, et, d'autre part, en présence de 3 cm³ de carbonate de sodium à 143 pour 1.000 (milieu alcalin établi).

On a isolé le précipité formé, et dosé l'iode libéré par action du mélange acide sulfurique-iodure.

a) Dans un tube à centrifuger, on ajoute 0 gr. 076 CO^3Mn exactement pesé, à 10 cm^3 de periodate de soude à 1 pour 100.

A froid on observe la production relativement rapide d'un précipité rouge brique foncé, surmonté d'un liquide brun rouge.

Après un quart d'heure de bain-marie bouillant, le précipité formé passe au brun noir, le liquide surnageant étant brunâtre et transparent. Le précipité est plus volumineux que le carbonate de manganèse introduit.

On poursuit l'isolement et le lavage du précipité suivant la technique des pages 39 et 40. Après action du mélange acide sulfurique-iodure, on constate la présence d'un résidu insoluble, en partie blanc brunâtre et en partie noir.

L'iode libéré correspond à 11 cm^3 13 d'hyposulfite de sodium N/10 (théorie : 6 cm^3 8).

b) Dans un tube à centrifuger, on mélange 10 cm^3 de periodate de sodium à 1 pour 100, 0 gr. 076 de carbonate de manganèse exactement pesé et 3 cm^3 de carbonate de sodium à 143 pour 1.000.

A froid, on n'observe pas de modification sensible du carbonate de manganèse. Son volume, cependant, est relativement augmenté. Le liquide surnageant est rose rouge.

Après un quart d'heure de bain-marie bouillant, il se produit un précipité brun noir plus compact et moins volumineux que celui de l'essai précédent. Le liquide surnageant est rose phtaléine (production de permanganate ?). Il contient de légers flocons brunâtres en suspension.

Le précipité est lavé et isolé comme ci-dessous, pages 39 à 40. L'acide iodhydrique laisse un résidu blanchâtre insoluble.

Pour décolorer l'iode libéré, il faut verser 1 cm^3 88 d'hyposulfite décinormal (théorie 6 cm^3 8).

Les chiffres obtenus étant très différents entre eux et du chiffre théorique déduit de l'hypothèse (6 cm^3 80) on en a déduit qu'il serait préjudiciable de remplacer le mélange de sulfate de manganèse et de carbonate de sodium par une suspension de carbonate de manganèse de titre correspondant. Il faut admettre, par suite, que le carbonate de manganèse n'est pratiquement oxydable, dans les conditions du dosage, qu'à l'état naissant.

5°) On a réalisé deux séries principales d'opérations au cours des essais qui seront indiqués plus loin : l'une par isolement du précipité sur creuset de Gooch, l'autre, utilisant la centrifugation. On a dû faire appel à ce dernier procédé, en raison du colmatage rapide du filtre d'amiante, lorsqu'au cours des essais le volume du précipité augmentait.

Le lavage du précipité par centrifugation doit alors être effectué selon des règles précises, comme suit :

a) Il faut *mettre le précipité en suspension* au moyen d'un agitateur en verre, que l'on rince soigneusement avec le liquide de lavage, pour éliminer les parcelles adhérentes. On peut dire que cette simple précaution a plus d'importance encore que le volume de solution de lavage mis en œuvre : elle suffit, en effet, à éliminer la majeure partie des substances susceptibles de consommer de l'iode (carbonate de sodium en excès), ou d'en libérer sous l'influence de l'acide iodhydrique (acides iodique et periodique).

b) On utilise, comme liquide de lavage, l'eau distillée, ou mieux, la *solution de sulfate de sodium à 5 pour 100* dont l'emploi doit être généralisé, car elle empêche radicalement la peptisation du précipité qui se produit très fréquemment avec l'eau distillée.

c) Le liquide de lavage doit intervenir en *quantité sensiblement égale au remplissage de la presque totalité du volume des tubes à centrifuger*.

d) Après centrifugation, on décante l'eau de lavage et on retourne les tubes sur plusieurs épaisseurs de papier filtre pour *essorer à fond*. Cette simple précaution a le même rôle et la même importance que la mise en suspension du précipité qu'elle complète.

e) Enfin, *il est nécessaire et suffisant d'effectuer trois lavages successifs*. On s'en est assuré, en étudiant la quantité d'iode libérée par action de l'acide iodhydrique sur les eaux de lavage du précipité provenant de l'utilisation de 6 cm³ de periodate trisodique après une heure de contact, avec témoin correspondant. Pour simplifier l'opération, on a mélangé les eaux de lavage des deux expériences, essai et témoin. Dans ces conditions, on a constaté que :

l'eau-mère libère une quantité considérable d'iode ($IO^4H - IO^3H$),			
la première eau de lavage libère	0 cm ³ , 95 IN/10,		
la deuxième — —	0 cm ³ , 23 —		
la troisième — —	0 cm ³ , 08 —		
la quatrième — —	0 cm ³ , 08 —		
la cinquième — —	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ cm}^3, 025 \text{ — , pour l'essai} \\ \text{moins} \\ \text{d'une goutte} \end{array} \right\} \text{ — , pour le témoin}$		$\left. \vphantom{\begin{array}{l} 0 \text{ cm}^3, 025 \text{ — , pour l'essai} \\ \text{moins} \\ \text{d'une goutte} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{non} \\ \text{mélangés} \end{array}$

Cet essai indique nettement qu'il faut effectuer trois lavages. Au delà, ils deviennent inutiles.

6°) On a remarqué en vue du dosage iodométrique, qu'il était de toute nécessité de ramener à 0 cm³ 40 le volume de solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume, primitivement fixé à 1 cm³, en raison de l'action ultérieure de l'acide, à cette concentration, sur l'hyposulfite, avec libération de soufre, faussant les résultats.

7°) Relativement au volume de solution d'iodure de potassium à 20 pour 100 à faire intervenir pour la possibilité de la réaction et la dissolution de l'iode libéré, on a ramené ce volume de 3 à 2 cm³, sans pouvoir descendre au-dessous de ce chiffre, la solubilité de l'iode devenant aléatoire, pour des quantités inférieures d'iodure.

8°) Enfin, il est nécessaire de réaliser pour chaque série de dosages un mélange témoin, car on constate, en effet, que le carbonate de manganèse, probablement en raison de son oxydation à l'air, se traduisant par son passage du blanc au brun, donne lieu à une faible libération d'iode, par action de l'acide iodhydrique.

Les essais qui précèdent, nous permettent, dès maintenant, d'indiquer la technique suivie pour s'assurer si l'oxydation du carbonate de manganèse par l'acide periodique est complète. Il suffit, pour le démontrer, de prendre comme variable l'acide periodique, la quantité de carbonate de manganèse demeurant constante, et de s'assurer que la quantité de bioxyde de manganèse produite et, par suite, d'iode libérable sous l'influence de l'acide iodhydrique, est proportionnelle à la quantité d'acide periodique intervenue. Cette technique s'étant trouvée vérifiée et devenant, par suite, un procédé de dosage de l'acide periodique, applicable, comme on le verra, en présence des polyalcools, nous nous bornerons actuellement, à indiquer les résultats obtenus, renvoyant, pour le détail de sa mise en œuvre à la fin de cette étude (voir pages 38 à 40).

Résultats de l'étude de l'action de l'acide periodique sur le carbonate de manganèse. — Cette étude s'applique à la mise en œuvre d'une même quantité de carbonate de manganèse obtenue, comme on l'a calculé page 25 à l'aide de $10 \text{ cm}^3 \text{ SO}_4\text{Mn}$ à 1 pour 100 et $3 \text{ cm}^3 \text{ CO}_3\text{Na}_2$ 10 OH^2 à 14,3 pour 1.000, sur laquelle on a fait agir des quantités de periodate trisodique à 1 pour 100 variant de centigramme en centigramme, de 1 à 10, au maximum. On a dosé aussitôt ensuite iodométriquement les précipités de bioxyde de manganèse formés après isolement et traitement par 2 cm^3 d'iodure de potassium à 20 pour 100 et 0 cm^3 40 d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau de la page 31.

On y distingue deux principaux groupes d'essais, suivant qu'on a isolé le précipité sur creuset de Gooch, ou par centrifugation.

La première colonne indique le poids en centigrammes de periodate trisodique intervenu. On a mentionné, ensuite, le volume de solution décimorale d'hyposulfite consommé par l'iode libéré dans chacun des essais ou témoins, puis ce même volume corrigé pour les essais, après soustraction de l'iode libéré attribuable au témoin correspondant. Dans les colonnes suivantes, on a noté la moyenne des chiffres corrigés obtenus, puis le chiffre adopté et le chiffre théorique déduit de l'hypothèse formulée. Le chiffre adopté est le chiffre le plus voisin du chiffre théorique : ce n'est qu'exceptionnellement le chiffre moyen, en général trop élevé. Enfin, on a indiqué l'erreur rapportée à 100 cm^3 d'iode décimorale libéré.

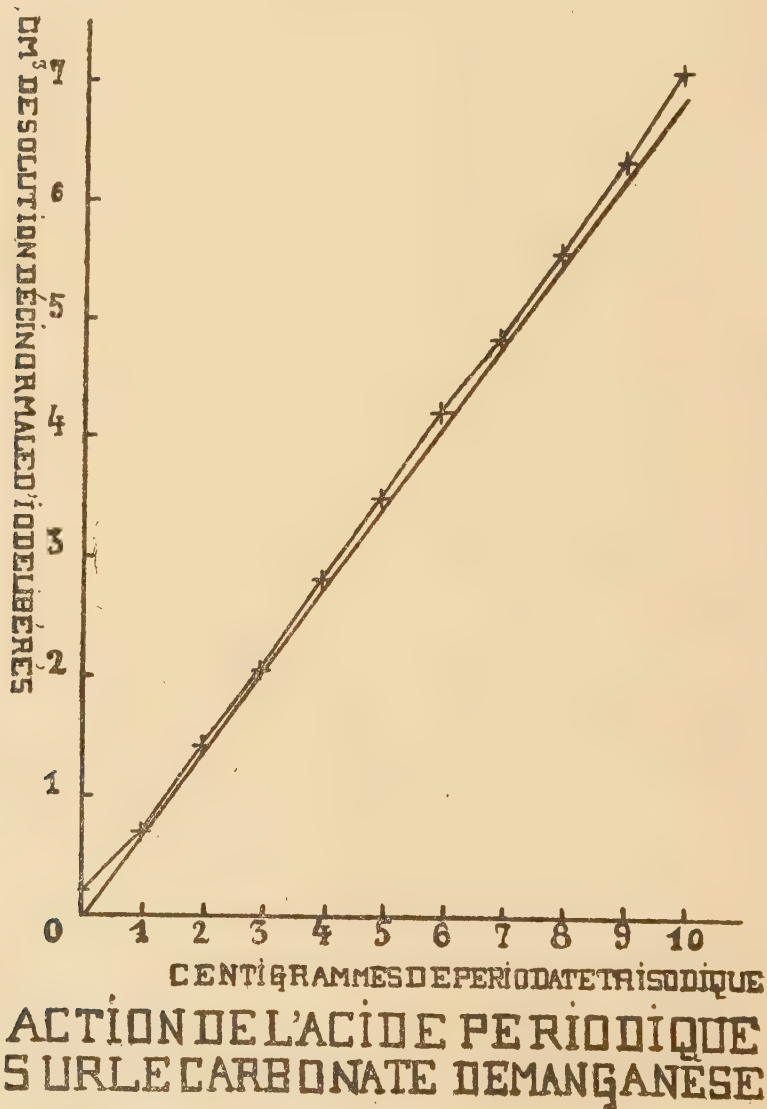
L'examen du tableau, relativement aux déterminations effectuées par centrifugation, montre que :

1°) la quantité d'iode libéré varie proportionnellement à la quantité d'acide periodique mis en œuvre.

2°) les chiffres obtenus sont toujours légèrement supérieurs aux chiffres théoriques, en raison de la présence probable de periodate de manganèse dans le précipité. L'erreur absolue par excès est sensiblement constante et égale, en moyenne, à 0 cm^3 10 d'iode décimorale. Pour une augmentation de un centigramme de periodate, la quantité théorique d'iode libéré étant de 0 cm^3 68 I N/10, elle est de 0 cm^3 70, en moyenne, pour les chiffres adoptés.

3°) pour des chiffres comparables, la quantité d'iode libéré est plus grande par isolement du précipité sur creuset de

Gooch que par centrifugation. Il y a donc intérêt à préférer l'emploi de la centrifugation qui, en outre, est plus pratique que le procédé par filtration.



La courbe construite ci-dessus, en portant en abscisses le poids de periodate intervenu, en centigrammes, et, en ordonnées le nombre de cm^3 de solution décimale d'iode libérés

par le bioxyde de manganèse isolé par centrifugation, est une droite se confondant presque avec la courbe théorique et se tenant constamment au-dessus en raison de la faible erreur par excès signalée plus haut.

Conclusions. — Ces résultats nous permettent donc de conclure que, *dans les conditions indiquées, l'acide periodique oxyde complètement le carbonate de manganèse et se trouve par suite éliminé.* Le but auquel nous nous proposons d'aboutir est donc atteint.

L'hypothèse formulée pages 24 et 25 se trouve également vérifiée; elle montre que *le sel de manganèse à employer n'est pas indifférent et qu'il est nécessaire de faire intervenir le carbonate.*

Enfin, *en raison de la proportionnalité existant entre les volumes d'iode libéré et le poids de periodate introduit, le principe employé est la base d'un dosage de l'acide periodique, tout au moins dans les limites fixées.* Avant d'en indiquer les modalités, cependant, il est essentiel de s'assurer si les résultats acquis subsistent en présence des polyalcools et de leurs produits d'oxydation.

L'oxydation du carbonate de manganèse par l'acide periodique est-elle modifiée en présence de polyalcool et de produits d'oxydation de ce dernier (Formol et Acide Formique) ?

Nous avons vu que d'après MALAPRADE (31), l'oxydation d'un polyalcool, tel que le mannitol, par l'acide periodique, doit donner naissance à du formol, de l'acide formique et de l'acide iodique. Nous envisagerons donc le cas le plus complexe, c'est-à-dire, celui où subsisterait, en même temps que du formol, de l'acide formique et de l'iodate, un excès de mannitol non oxydé, cas peu probable, puisque nous avons décidé d'opérer constamment en présence d'un excès d'acide periodique. Nous étudierons l'action de l'acide periodique sur les corps signalés, isolés ou diversement mélangés. Tous les dosages seront pratiqués aussitôt les mélanges effectués, après calcul des quantités de réactifs à faire intervenir.

Calcul des quantités de réactifs à mettre en œuvre. — Nous avons indiqué, que si l'on ajoute à une solution d'acide periodique ou de periodate, un excès d'acide sulfurique ou chlo-

rhdyrique, puis un excès d'iodure, il y a libération de 8 atomes d'iode et de 4 atomes d'oxygène selon l'équation :



Dans ces conditions,

294 gr. $\text{IO}^6\text{Na}^3\text{H}^2$ libéreront 8 I,

$\frac{294}{8}$ gr. = 36 gr. 75 $\text{IO}^6\text{Na}^3\text{H}^2$ libéreront I, ou 1.000 cm^3 I N,

et $\frac{294}{80}$ gr. = 3 gr. 675 — — — I/10, — I N/10,

D'autre part, les ions IO^3 , étant traités également, en milieu acide, par un excès d'iodure, libèrent 6 atomes d'iode et 3 atomes d'oxygène, selon :



Par conséquent, le passage de l'acide periodique à l'état d'acide iodique, sous l'influence d'un polyalcool, par exemple, a pour résultat de consommer 4 O — 3 O, soit 1 atome d'oxygène utilisable et de diminuer l'iode libérable de 8 I — 6 I = 2 atomes d'iode. Donc, sur 8 atomes d'iode libérables, 2 sont utilisés. Il en reste 6 de disponibles soient les 3/4.

Pour 20 cm^3 d'iode N/10 libérables, par exemple, 5 cm^3 seulement sont utilisés pour oxyder un polyalcool.

Donc, pour 1.000 cm^3 de solution de periodate trisodique M/80, à 3 gr. 675 pour 1.000, susceptibles de libérer 1.000 cm^3 I N/10 correspondant à 250 cm^3 I N/10 actifs, soit 0,025 I ou 250 cm^3 O N/20, cette quantité seule est susceptible de fixer 1 O. Par suite :

8 I (solution 8N) correspondent à 4 O (solution 4 N),

1 I (— N) correspond — O/2 (— N/2),

(1) I/40 (solution N/40) ou 0,025 I correspond à O/80 (solution N/80) ou 0,0125 oxygène (0,2).

D'après MALAPRADE (31), on sait également que :

1 molécule de mannitol = 182 gr. mannitol (solution M) fixe 5 O ; par suite :

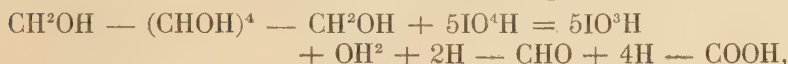
(2) 0,0025 molécule de mannitol = 0 gr. 455 mannitol (solution M/400) fixe 0,0125 O.

Des égalités (1) et (2), on déduit que :

1.000 cm^3 I N/40 libérables correspondant à 250 cm^3 I N/40 actifs peuvent oxyder, au maximum, 1.000 cm^3 de mannitol M/400 ou,

10 cm³ I N/40 libérables correspondant à 2 cm³ 5 I N/40 actifs, peuvent oxyder, au maximum, 10 cm³ de mannitol M/400 ou 1 cm³ de mannitol M/40.

D'autre part, MALAPRADE ayant établi l'équation :



on en conclut qu'une molécule de mannitol fournit 2 molécules de formol et 4 molécules d'acide formique. Par suite :

1.000 cm³ de solution M de mannitol à 182 pour 1.000, donneront 2H — CHO et 4H — COOH,

1.000 cm³ de solution M/40 de mannitol à 4,55 pour 1.000 donneront 0,05 H — CHO et 0,1 H — COOH, ou

1.000 cm³ de solution M/40 de mannitol à 4,55 pour 1.000 donneront 1.000 cm³ H—CHO N/20 et 1.000 cm³ H—COOH N/10, et, 1 cm³ de solution M/40 de mannitol à 4,55 pour 1.000 donnera 1 cm³ H — CHO N/20 et 1 cm³ H — COOH N/10.

En résumé :

10 cm³ de solution de periodate trisodique M/80 à 3 gr. 675 pour 1.000, ou N/10 en iode libérable, correspondant à 2 cm³ 5 I N/10 actif, peuvent oxyder, au maximum, 1 cm³ de solution de mannitol M/40, avec production de 1 cm³ de formol N/20 et de 1 cm³ d'acide formique N/10.

En réalité, il faut, naturellement, pour étudier la réaction, avoir un excès d'acide periodique. C'est pourquoi nous avons employé 10 cm³ de solution de periodate trisodique à 1 pour 100 (voir formule page 15), apportant un léger excès d'acide periodique. Cette solution est environ trois fois plus concentrée que la solution M/80. 5 cm³ suffisent à oxyder, mais seulement en partie, le carbonate de manganèse, d'ailleurs, puisqu'ils correspondent à 0 gr. 05 IO⁶Na³H². A part cette modification de la concentration en periodate, les quantités de réactifs calculées ci-dessus demeurent sans changement.

Les expériences à effectuer nécessiteront donc l'emploi des solutions suivantes :

a) *Solution de periodate trisodique à 1 pour 100* obtenue en pesant exactement 5 gr. d'un échantillon de periodate pratiquement pur, neutralisés à l'aide de 51 cm³ d'acide sulfurique normal, puis complétant à 500 cm³ avec de l'eau distillée.

b) *Solution de mannitol M/40* comprenant :

Mannitol	1 gr. 137
Eau distillée q. s. pour	250 cm ³
Toluène q. s. pour assurer la conservation.	

c) *Solution N/20 de formol* préparée par dilution convenable d'une solution environ N/10 obtenue et dosée comme on le verra plus loin (pages 66 et 67), le titre moyen de cette solution étant de 2 gr. 894 pour 1.000.

d) *Solution N/10 d'acide formique*, préparée également par dilution d'une solution environ N/2 obtenue comme il sera indiqué ultérieurement (page 45) et titrant 22 gr. 70 H — COOH pour 1.000.

Les autres solutions nécessaires : carbonate de sodium hydraté à 143 pour 1.000, sulfate de manganèse à 1 pour 100 SO⁴Mn, iodate de sodium à 1 pour 100, sulfate de sodium à 5 pour 100, iodure de potassium à 20 pour 100, acide sulfurique à 20 pour 100 en volume, hyposulfite de sodium décimormal, ne présentent rien de particulier, quant à leur préparation.

Conduite des essais. — D'après les considérations qui précèdent l'essai type s'effectuera en mélangeant, dans un tube à centrifuger :

Solution N/20 de formol	1 cm ³
— N/10 d'acide formique	1 cm ³
— M/40 de mannitol	1 cm ³
— de periodate trisodique à 1 pour 100	10 cm ³ (ou 5).

Pour étudier séparément, en outre, l'influence de chacune des trois premières solutions sur l'oxydation du carbonate de manganèse on supprimera alternativement deux d'entre elles, pour faire agir la dernière sur 10 ou 5 cm³ de solution de periodate trisodique à 1 pour 100. Enfin, on examinera le comportement de l'iodate seul avec le formol, l'acide formique et le mannitol.

Après chaque mélange, ajouter aussitôt (pour empêcher, autant que possible, l'oxydation du mannitol par l'acide periodique) :

Solution de carbonate de sodium hydraté à 143 p. 1.000	3 cm ³
— sulfate de manganèse à 1 pour 100 SO ⁴ Mn.	10 cm ³

Réaliser un témoin identique au mélange précédent, moins le periodate.

Procéder au dosage du précipité en suivant la technique qui est indiquée page 38.

Résultats. — Ils sont exprimés dans les deux tableaux suivants :

Expériences avec 5 cc. de periodate de sodium à 1 p. 100		Cm ³ d'iode décinormal libérés	
		Correction pour témoin	Chiffres corrigés (théorie 3 cc. 40)
sans mannitol	+ formol N/20, 1 cc.	0,21	3,53
	+ acide formique N/10, 1 cc.		3,51
	+ formol N/20, 1 cc. + acide formique N/10, 1 cc.		3,51
avec mannitol M/40, 1 cc., sans formol, ni acide formique.			1,22

Expériences avec 10 cc. de periodate de sodium à 1 p. 100.		Cm ³ d'iode décinormal libérés	
		Correction pour témoin	Chiffres corrigés (théorie 6 cc. 80)
sans mannitol	ni formol, ni acide formique	0,25	6,77
	+ formol N/20, 1 cc.		6,77
	+ acide formique N/10 1 cc.		6,55
	sans formol, ni acide formique		4,52
avec 1 cc. mannitol M/40	+ formol N/20, 1 cc. + acide formique N/10 1 cc.	0,28	4,66
			4,49
			4,61
		0,25	4,51
			4,55
			4,51

On en déduit que,

1°) En l'absence de mannitol et en présence de formol et d'acide formique, seuls, ou mélangés, le volume d'iode libéré par le précipité est très voisin du chiffre théorique (6 cm^3 80 pour 10 cm^3 . $\text{IO}^5\text{Na}^3\text{H}^2$ à 1 pour 100 et 3 cm^3 40 pour 5 cm^3). Il est le même pour le témoin que pour les essais correspondants avec formol et acide formique.

2°) En présence de mannitol, mélangé au formol et à l'acide formique, ou non, il y a libération à peu près constante d'iode. La réaction s'amorce instantanément, car certains essais, qui n'ont été titrés qu'après 98 heures, fournissent des résultats identiques à ceux qui ont été dosés immédiatement.

3°) En l'absence de mannitol, les volumes d'iode libérés sont proportionnels aux quantités de periodate introduites si l'on opère en présence de formol ou d'acide formique.

4°) En présence de mannitol, la différence entre le volume d'iode libéré par l'essai à blanc avec periodate et le volume d'iode libéré par le même essai avec mannitol, est la même pour des doses différentes de periodate, la plus faible suffisant à l'oxydation du mannitol.

Enfin, notons que des essais effectués en présence de 10 cm^3 de solution d'iodate de sodium à 1 pour 100 ont démontré que ce sel ne gênait pas.

Conclusion. — Les résultats précédents démontrent que *l'action oxydante de l'acide periodique sur le carbonate de manganèse n'est troublée ni par le formol, ni par l'acide formique, ni par le mannitol et l'acide iodique. Par suite, nous pouvons appliquer le procédé d'élimination et de dosage de l'acide periodique en présence des polyalcools et de leurs produits d'oxydation.* Nous l'appliquerons d'abord à l'acide periodique seul, dans les conditions suivantes :

TECHNIQUE DE DOSAGE ET D'ÉLIMINATION DE L'ACIDE PERIODIQUE AU MOYEN DU CARBONATE DE MANGANÈSE.

Solutions nécessaires. — Solution de carbonate de sodium hydraté à 143 pour 1000.

Solution de sulfate de manganèse à 1 pour 100 SO^4Mn anhydre.

Solution d'acide periodique ou de periodate trisodique à 1 pour 100 à doser.

Solution de sulfate de sodium à 5 pour 100.

— d'iodure de potassium à 20 pour 100.

— d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

— décinormale d'hyposulfite de sodium.

Mode opératoire. — a) *Précipitation.* — Choisir deux tubes de centrifugeuse de 40 cm³ et de même poids, convenablement dégraissés au moyen du mélange sulfo-chromique et rincés à l'eau distillée. L'un d'eux, destiné à contenir le liquide témoin recevra :

1°) Solution de carbonate de sodium hydraté à 143 pour 1000 3 cm³

2°) Solution de sulfate de manganèse à 1 pour 100
SO⁴Mn anhydre 10 cm³

Dans le second, où s'effectuera le dosage proprement dit, on versera, *dans l'ordre* et en agitant :

1°) Solution neutralisée représentant sous un volume de 10 cm³, au plus 3 cm³ de solution d'IO⁴H décimolaire (M/10).

2°) Solution de carbonate de sodium hydraté à 143 pour 1000 3 cm³

3°) Solution de sulfate de manganèse à 1 pour 100
SO⁴Mn anhydre 10 cm³

Mélanger par agitation : dans le tube témoin, on observe la formation d'un précipité blanc brunissant peu à peu au contact de l'air ; dans le tube laboratoire, l'affusion du carbonate dans le periodate conduit à la production d'un louche blanchâtre, se transformant en un précipité brun foncé, dense, granuleux, par addition de sulfate de manganèse. Parfois, on observe aussi, outre le louche blanc initial, la production d'une légère coloration violette, analogue à celle d'une solution diluée de permanganate.

La réaction étant presque instantanée à froid, centrifuger au bout de 4 à 5 minutes. On peut cependant maintenir le contact 2 et 3 heures, sans inconvénient.

b) *Centrifugation.* — Après centrifugation, décanter le liquide surnageant en ayant soin ensuite de laisser égoutter les tubes renversés, pendant 2 ou 3 minutes sur un double papier filtre. Procéder alors au lavage, pour éliminer, s'il y a lieu, le periodate en excès, l'iodate, et le carbonate de sodium susceptible de consommer de l'iode.

c) *Lavage*. — Cette opération est d'une grande importance.

Utiliser, dans ce but, pour éviter toute possibilité de peptisation du précipité une solution de sulfate de sodium à 5 pour 100. Remplir sensiblement les tubes, après avoir pris soin de mettre le précipité en suspension au moyen d'un agitateur en verre, que l'on rince soigneusement, après usage, au moyen de la solution de sulfate de sodium, pour enlever les parcelles d'oxyde adhérentes, et que l'on joint à celle déjà versée. Il importe d'agiter très attentivement, le succès du dosage étant subordonné à cette opération. Centrifuger de nouveau 3 minutes, décanter et égoutter comme précédemment. Effectuer, au total, trois lavages identiques.

d) *Dosage*. — Ajouter au précipité 2 cm³ de solution d'iode de potassium à 20 pour 100 et 0 cm³ 40 de solution d'acide sulfurique pur à 20 pour 100 en volume, mesurés à la pipette. Le précipité se dissout aussitôt avec libération d'iode et de gaz carbonique. Activer la dissolution du précipité par agitation au moyen d'une baguette de verre qu'on rince ensuite à l'eau distillée jointe elle-même au soluté d'iode.

Titrer l'iode libéré au moyen de la solution décimale d'hyposulfite de sodium contenue dans une burette graduée en vingtièmes de cm³, sans addition d'empois d'amidon.

e) *Calcul*. — La différence entre les volumes de solution d'iode libérés par le précipité à doser et le précipité témoin indique le volume d'iode correspondant à l'acide periodique intervenu.

Sachant que 1 cm³ S²O³Na² N correspond à 0 gr. 0959 IO⁴H ou à 0 gr. 147 IO⁶Na³H², il est facile de calculer la quantité d'acide periodique ou de periodate dosée (page 25).

La méthode permet, de même que la méthode à l'acide arsénieux, le dosage des periodates en présence des iodates ; elle offre des avantages du même ordre.

CONCLUSIONS.

Le carbonate de manganèse est totalement oxydé par l'acide periodique qui se trouve éliminé corrélativement à l'état d'acide iodique. Cette réaction, s'effectuant aussi en présence des polyalcools ou de leurs produits d'oxydation, permet le dosage iodométrique de l'acide periodique avec une précision

suffisante. On obtiendrait des résultats encore plus satisfaisants en diminuant systématiquement les résultats expérimentaux de 3 pour 100.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE I.

Les deux méthodes que nous venons de décrire présentent l'avantage de doser l'acide periodique en présence de l'acide iodique. La première est basée sur l'oxydation, en milieu bicarbonaté, de l'acide arsénieux, catalysée par l'iodure de potassium ; elle est rapide, simple et commode. La seconde utilise l'oxydation du carbonate manganoux qui, après séparation, est titré iodométriquement. Elle est d'exécution plus compliquée que la précédente, mais a été mise au point en vue de recherches où il était nécessaire d'éliminer du milieu l'acide periodique, sans y introduire d'impuretés gênantes : le milieu obtenu, après séparation du carbonate manganoux ne contient, en effet, outre l'iodate, que du carbonate de sodium et du sulfate de sodium. Cette méthode permet, de plus, dans cette même opération, le dosage de l'acide periodique qui se trouve ainsi automatiquement « sorti » du milieu plus complexe où on l'a fait réagir.

Nous savons donc, maintenant, doser et en même temps éliminer l'acide periodique en présence d'acide iodique, soit au moyen de l'acide arsénieux, soit à l'aide du carbonate de manganèse. L'étude de la réaction de MALAPRADE nous amène alors à aborder le deuxième problème signalé dans l'introduction, à savoir le dosage d'un mélange de formol et d'acide formique en présence d'acides periodique et iodique.

CHAPITRE II

Dosage d'un mélange de formol et d'acide formique en présence d'acide periodique et d'acide iodique.

L'examen des méthodes utilisées nous a amené à constater qu'il est inévitable de doser la somme : *formol + acide formique en bloc*. En dosant, d'autre part, le formol seul, qui est plus facile à titrer que l'acide formique, on aura ce dernier par différence.

Nous envisagerons donc successivement :

a) le dosage du bloc formol + acide formique en présence d'acide periodique et d'acide iodique.

b) le dosage du formol seul, dans les mêmes conditions.

a) DOSAGE DE LA SOMME FORMOL + ACIDE FORMIQUE EN PRESENCE D'ACIDE PERIODIQUE ET D'ACIDE IODIQUE

L'étude de ce premier problème comporte des stades divers, allant du simple au composé. On envisagera donc successivement :

Dans un premier stade, le cas de solutions aqueuses pures de formol et d'acide formique.

Dans un second stade l'application de la méthode adoptée en présence d'acide iodique.

Enfin, dans un troisième stade, l'application de cette même méthode en présence d'acide periodique et d'acide iodique.

1°) *Cas de solutions aqueuses pures de formol et d'acide formique.*

Deux méthodes ont retenu notre attention :

a) La technique de OBERHAUSER et HENSINGER, au chlorure mercurique.

β) La méthode manganométrique.

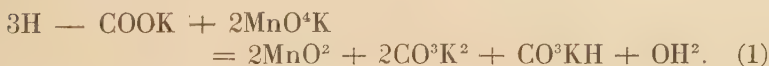
α. — MÉTHODE AU CHLORURE MERCURIQUE.

Nous avons fait une longue étude de ce procédé, appliqué en 1927 par F. OBERHAUSER et W. HENSINGER (36) au dosage de l'acide formique et basé sur la réduction du chlorure mercurique au bain-marie bouillant à l'état de chlorure mercurieux. Cette étude ne nous ayant pas mené au but désiré, nous n'en dirons que quelques mots. Nous avons constaté que, si la méthode fournit de bons résultats, comparables à ceux de l'acidimétrie, dans le cas de l'acide formique, elle devient moins régulière avec le formol qui réduit également le chlorure mercurique. Pour les mélanges de formol et d'acide formique, le résultat final demeure irrégulier. Enfin, si l'on utilise l'iodure au lieu du chlorure mercurique, la réduction est incomplète.

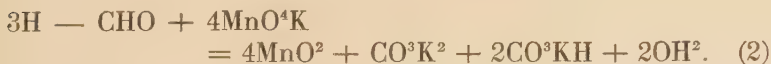
La méthode d'OBERHAUSER et HENSINGER ne peut donc être employée pour doser la somme formol + acide formique en solution aqueuse pure. Voyons s'il en est de même avec la méthode manganométrique.

β). — MÉTHODE MANGANIMÉTRIQUE (45)

Principe. — En milieu légèrement alcalin, l'acide formique, sous l'influence du permanganate de potassium, consomme, pour son oxydation en gaz carbonique et eau, un atome d'oxygène par molécule. La réaction est la suivante :



Le formol agit de même, en consommant deux fois plus d'oxygène :



Remarque 1. — Le manganèse, qui est d'abord à l'état d'anhydride permanganique O^7Mn^2 est amené à l'état de bioxyde O^2Mn ou O^4Mn^2 , au lieu d'aboutir à la forme de protoxyde OMn ou O^2Mn^2 .

Par suite, 3 atomes d'oxygène, sur 5 disponibles, sont seulement utilisés. Les $3/5$ seulement de l'oxygène utilisable entrent en réaction.

Il en résulte que, si n représente le nombre de cm^3 de solution décimale de permanganate de potassium prévus, pour oxyder une molécule d'acide formique, il faudra mettre

$$\text{en œuvre } \frac{n \text{ cm}^3}{3} = \frac{5n \text{ cm}^3}{3} \text{ de permanganate décimor-}$$

$$\frac{5}{5}$$

mal, soit, sensiblement, le double de la quantité théorique.

Remarque 2. — La solution M/50 de permanganate de potassium, c'est-à-dire N/10 en équivalents, contient 3 gr. 16 de permanganate par litre et correspond à une solution N/20 d'oxygène.

Or, les équations (1) et (2) montrent que :

$3\text{H} - \text{COOH}$ consomment 3 O, c'est-à-dire que 1 cm^3 $\text{H} - \text{COOH}$ N/10 = 2 cm^3 MnO^4K N/50, et $3\text{H} - \text{CHO}$ consomment 6 O, c'est-à-dire que :

$$1 \text{ cm}^3 \text{ H} - \text{CHO} \text{ N/10} = 4 \text{ cm}^3 \text{ MnO}^4\text{K} \text{ N/50}.$$

Par suite :

1 cm^3 de solution décimale de permanganate correspond à 0 gr. 0023 $\text{H} - \text{COOH}$, et, 1 cm^3 de solution décimale de permanganate correspond à 0 gr. 00075 $\text{H} - \text{CHO}$.

Solutions nécessaires. — Solution décimale de permanganate de potassium (vérifiée au moyen de l'oxalate neutre de sodium ou par l'iodométrie).

Solution de carbonate de sodium hydraté à 143 gr. pour 1.000.

Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

Solution décimale d'acide oxalique (vérifiée à l'aide de la solution décimale de permanganate.)

Technique. — Dans une fiole d'ERLENMEYER de 100 à 125 cm^3 , introduire la prise d'essai en tenant compte de la remarque I, 20 cm^3 de solution décimale de permanganate de potassium et 3 cm^3 50 de solution de carbonate de sodium hydraté à 143 pour 1.000.

Laisser en contact à *froid* pendant 20 à 25 minutes, puis chauffer presque à l'ébullition.

Acidifier au moyen de 25 cm^3 d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume, puis ajouter 20 cm^3 de solution décimale d'acide oxalique.

Titrer l'acide oxalique en excès au moyen de la solution décinormale de permanganate à chaud.

Le nombre de cm^3 de solution de permanganate réduit est égal au volume de solution primitivement introduit, diminué du volume d'acide oxalique ajouté, et augmenté du volume de solution de permanganate lu sur la burette.

Nous avons appliqué cette technique à l'acide formique et au formol.

Application au dosage de l'acide formique en solution aqueuse pure. — On utilise une solution d'acide formique environ N/2, préparée à partir d'un acide pur à 75 pour 100, et dont on s'est assuré du titre par dosage acidimétrique, au moyen de la soude normale en présence de phénolphthaléine, à froid, puis à chaud. Soit 22 gr. 276 la teneur de la solution en acide formique par litre. Par conséquent, $1 \text{ cm}^3 = 0 \text{ gr. } 022 \text{ H} - \text{COOH}$.

L'oxydation est réalisée à l'aide de 20 cm^3 de permanganate N/10 dont le volume utilisable sera de 12 cm^3 seulement (remarque I), correspondant à la mise en œuvre de 0 gr. 0023×12 , soit 0 gr. 0276 d'acide formique, au maximum. On procède alors au dosage de l'acide formique, en utilisant deux procédés de chauffage différents, comme en fait mention le tableau suivant. On constate, incidemment, que l'acide formique paraît réduire le permanganate plus vite que le formol. Dans le cas de l'acide formique, la réduction commence en l'absence de carbonate de sodium. Mais, en présence de formol, le bioxyde de manganèse formé est fin, granuleux, beaucoup plus facilement soluble dans l'acide oxalique que le bioxyde produit par oxydation de l'acide formique par le permanganate.

Nous avons réuni les résultats obtenus dans le tableau 2 de la page 46.

Leur examen montre qu'ils sont constants, mais supérieurs aux résultats correspondants fournis par l'acidimétrie ou la méthode au chlorure mercurique. D'autre part, dans les limites fixées, le mode de chauffage employé, au cours de la réduction, ne paraît pas influencer les résultats.

Application au dosage du formol en solution aqueuse pure. — On opère sur une solution environ N/10 dont la préparation est donnée plus bas page 66. Sur les 20 cm^3 de permanganate

1. — DOSAGE DU FORMOL PAR MANGANIMÉTRIE.

Cm ³ de solution de formol mis en œuvre	Mode opératoire employé pour la réduction	Cm ³ de solution décinormale de permanganate consommés en moyenne	Grammes de formol contenus, en moyenne, par litre de solution (théorie : 2 gr. 838)
2	25 minutes de contact à froid, puis chauffage au voisinage de l'ébullition.	8,15	3,056
3	20 minutes de contact à froid, puis chauffage au voisinage de l'ébullition.	11,78	2,945
	45 minutes au bain-marie bouillant avec tube réfrigérant de 33 cm.	11,86	2,965

2. — DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE PAR MANGANIMÉTRIE.

Cm ³ de solution d'acide formique mis en œuvre	Mode opératoire employé pour la réduction	Cm ³ de solution décinormale de permanganate consommés en moyenne	Grammes d'acide formique contenus, en moyenne, par litre de solution (théorie : 22 gr. 276)
1	45 minutes de contact à froid, puis chauffage au voisinage de l'ébullition.	10,17	23,391
	45 minutes au bain-marie bouillant avec tube réfrigérant de 33 cm.	10,25	23,575

décinormal introduits, les $\frac{3}{5}$ seulement, soit 12 cm^3 , seront utilisables et correspondent à $0 \text{ gr. } 00075 \times 12$, soit $0 \text{ gr. } 009$ de formol, quantité maxima à faire intervenir dans ces conditions. En tenant compte de ces remarques, on procède au dosage du formol en employant des doses différentes et en variant le procédé de chauffage. Ces essais sont indiqués dans le tableau 1 de la page 46.

Les résultats sont comparables entre eux, mais légèrement supérieurs, comme on le verra, à ceux fournis par les méthodes iodométrique et mercurielle. Ils montrent, en outre, que, dans les limites indiquées, il suffit de chauffer 45 minutes au bain-marie bouillant.

Si la méthode manganométrique donne satisfaction, quant à ses résultats, elle ne permet pas de distinguer le formol de l'acide formique. Nous avons donc fait quelques expériences, en remplaçant le carbonate de sodium par l'acétate de sodium. Nos résultats nous ont montré que l'introduction d'acétate de sodium dans le dosage manganométrique du formol et de l'acide formique n'offrait aucun intérêt. Le procédé, en outre, ne permet pas de distinction entre le formol et l'acide formique.

Pour compléter cette étude, il nous reste à étudier la possibilité de réduire la durée de chauffage au bain-marie des mélanges alcalinisés de formol ou d'acide formique au permanganate. Cette recherche, en effet, offre un certain intérêt : dans l'affirmative, elle permettra, pour les dosages en série, particulièrement, une économie de temps appréciable.

Oxydation du formol et de l'acide formique par le permanganate de potassium en fonction du temps. — On suit la technique de la page 44 en maintenant tous les facteurs constants, à l'exception de la durée du chauffage. Les mélanges sont tous effectués en même temps. On dose ensuite le volume de solution oxydante disparu à des intervalles de durée déterminée ; on réalise deux essais pour chaque série de dosages. Dans le cas du formol, on opère sur 3 cm^3 de solution environ N/10. Pour l'acide formique, on met en œuvre 1 cm^3 de solution d'acide formique environ N/2. La réduction est effectuée au bain-marie bouillant, dans des fioles d'ERLENMEYER munies de tubes réfrigérants et immergées de telle sorte, que le niveau du liquide dans le bain-marie dépasse largement le niveau du liquide intérieur.

Remarquons encore que le bioxyde de manganèse formé en présence d'acide formique se dissout presque instantanément dans l'acide oxalique et bien plus rapidement que dans le cas du formol.

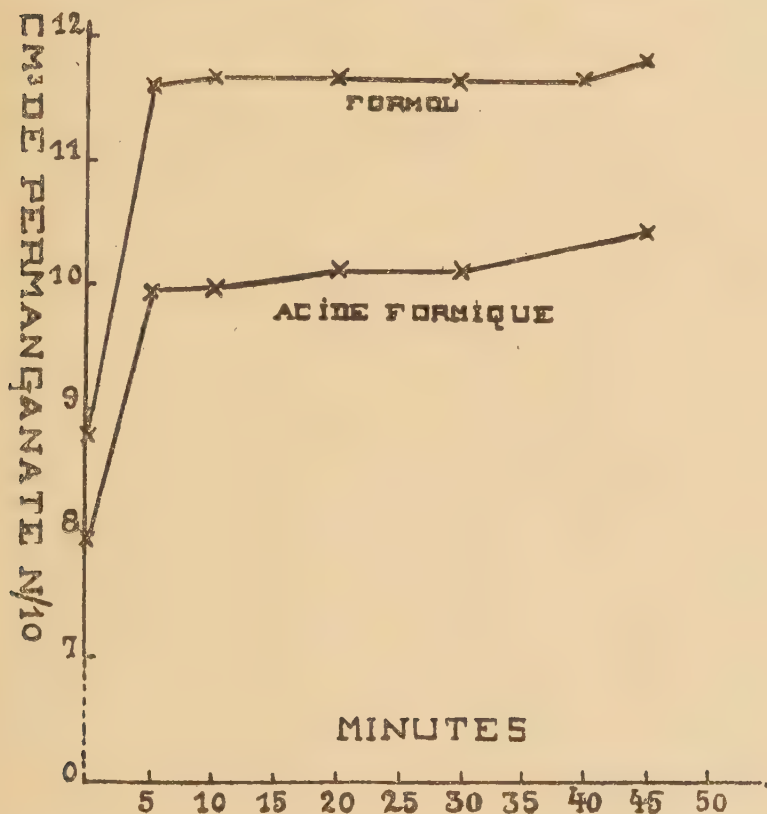
Voici nos résultats :

Durée du chauffage en minutes	Cm ³ de solution décimale de permanganate de potassium consommés	
	Formol (théorie : 11 cc. 3)	Acide formique (théorie : 9 cc. 6)
0	8,85	8,60
	8,75	7,90
5	11,60	9,95
	11,65	10,00
10	11,70	10,00
	11,70	10,00
20	11,70	10,10
	11,70	10,20
30	11,70	10,15
	11,65	10,10
40	11,70	10,05
	11,65	10,05
45	11,90	10,30
	11,85	10,25
	11,85	10,25

Les chiffres obtenus ont servi à l'établissement des deux courbes ci-après, relatives, l'une, au formol, l'autre, à l'acide formique.

On a porté, en abscisses, les temps de chauffage au bain-marie bouillant, exprimés en minutes et, en ordonnées, les volumes de solution décimale de permanganate de potassium consommés, exprimés en cm³. Les courbes résultantes montrent nettement que l'oxydation du formol et de l'acide

formique est très rapide. La stabilisation se produit au bout de dix minutes, avec le formol, et de vingt minutes, avec l'acide formique. Au delà de 40 minutes de chauffage, le phénomène paraît s'accélérer, assez faiblement, d'ailleurs, et



OXIDATION DU FORMOL ET DE L'ACIDE FORMIQUE
PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM
EN FONCTION DU TEMPS

fournit ainsi l'explication des chiffres obtenus, supérieurs à ceux donnés par les autres procédés de dosage. Il y a donc lieu de ne jamais chauffer plus de 40 minutes au bain-marie bouillant, et d'adopter une durée moyenne de 15 minutes, aussi bien pour le formol que pour l'acide formique.

Remarquons que, néanmoins, les chiffres à adopter, dans

le cas considéré, pour la teneur en formol, sont presque identiques à ceux trouvés par d'autres procédés. Avec l'acide formique, les résultats sont toujours supérieurs, d'environ 1 pour 100, à ceux des méthodes précédentes ou étudiées ultérieurement, même si l'on observe les précautions de chauffage indiquées.

Résumé. — Après avoir vérifié que la méthode classique de dosage du formol et de l'acide formique par manganimétrie donnait des résultats constants, mais plus élevés que ceux fournis par les procédés antérieurement ou ultérieurement étudiés, nous avons constaté que la technique de chauffage utilisée ne modifiait pas considérablement les résultats. Cependant, dans le but d'accroître la précision du dosage et de réaliser un gain de temps, nous avons été amené à réduire la durée de chauffage au bain-marie à 15 minutes pour le formol et pour l'acide formique, modifiant ainsi la technique primitive, qui prévoit un contact à froid de 20 à 25 minutes suivi d'un chauffage à une température voisine de l'ébullition. D'autre part, un essai de substitution du carbonate par l'acétate de sodium, nous a conduit à rejeter cette modification qui n'offre aucun intérêt, car elle ne permet pas de distinction entre le formol et l'acide formique; de plus, elle fournit des erreurs par excès.

La méthode manganimétrique, enfin, permet le dosage de la somme formol + acide formique. C'est donc celle que nous adopterons, mais il importe, au préalable, de vérifier si elle demeure applicable en présence d'acide iodique. Nous parvenons ainsi au second stade de la première partie du second chapitre.

2°) *Cas de solutions aqueuses pures de formol et d'acide formique en présence d'acide iodique. — Application de la méthode manganimétrique.*

Il est évident que la présence de l'acide iodique dans un milieu acide où l'on titre du permanganate par l'acide oxalique amène forcément des erreurs, l'acide oxalique étant attaqué par l'acide iodique (GALIMARD) (25).

Pour tourner cette difficulté, nous utiliserons une voie indirecte qui consiste à faire agir sur le liquide, après traitement par le permanganate et le carbonate de sodium, le sul-

fate de manganèse. Ce corps réagit, en effet, en s'oxydant, sur l'excès de permanganate qu'il ramène à un degré d'oxydation inférieur en donnant un précipité brun et décolorant complètement le liquide. On peut schématiquement représenter cette réaction par l'équation :



En réalité, le précipité est formé d'un mélange d'oxydes suroxygénés de composition indéterminée (1), mais il présente vis-à-vis de l'acide oxalique ou de l'acide iodhydrique *exactement le même pouvoir oxydant* que le permanganate qui lui a donné naissance. On peut donc ainsi, en quelque sorte, *séparer* le permanganate de l'acide iodique et le *titrer*.

Avant d'aborder l'étude du dosage, nous avons déterminé la technique de cette précipitation. Nos expériences nous ont montré que la concentration en sulfate de manganèse à adopter, pour obtenir l'entraînement total du permanganate, est de 5 centigrammes, pour 10 cm³ de permanganate N/10 ; cet entraînement a lieu à froid, sans destruction de permanganate. Enfin, nous avons établi que pour tourner l'obstacle dû à la présence de l'iodate, il suffisait de *séparer le précipité* sur un filtre de Fontès (24), de le traiter, après lavage convenable, par un mélange d'iodure de potassium et d'acide sulfurique et de titrer l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite pour connaître la quantité de permanganate qui existait primitivement.

Application de la technique de séparation et de dosage du mélange d'oxydes suroxygénés, provenant de l'action du sulfate de manganèse en excès sur le permanganate de potassium.

a) En présence de formol

Comme nous envisageons le dosage de quantités relativement très faibles de formol et d'acide formique, réduisant proportionnellement les quantités indiquées pages 44 et 45, et tenant compte des résultats acquis, nous appliquons au formol

(1) D'après P. DuBois (16), « la réaction théorique de GEORGEU ne donne pas seulement O^2Mn ou O^{11}Mn^6 en variant les conditions opératoires, mais aussi des pseudo-bioxydes pour lesquels le déficit en oxygène peut être considérable ».

la technique de séparation du précipité d'oxydes suroxygénés sur filtres de FONTÈS. On aboutit alors au mode opératoire suivant :

Mode opératoire. — Dans une fiole d'ERLENMEYER de 100 cm³, on introduit successivement :

Formol au plus, un milligramme.
Solution cinquantième normale de permanganate. 20 cm³.
Solution de carbonate de sodium hydraté à 143
pour 1000 0 cm³ 70

Fermer au moyen d'un bouchon percé d'un trou laissant passer un tube réfrigérant de 33 cm de longueur, puis chauffer au bain-marie bouillant pendant quinze minutes (pages 47 à 50.)

Ajouter alors (page 51).

Sulfate de manganèse à 1 pour 100 SO⁴Mn 2 cm³
(correspondant à 0 gr. 02 de SO⁴Mn).

Recueillir le précipité formé (page 51) par décantation sur un filtre de FONTÈS garni d'amiante. Rincer rapidement le flacon réactionnel à plusieurs reprises, en utilisant cette eau au lavage du précipité. La majeure partie de ce dernier étant sur le filtre, retirer celui-ci de la fiole de KITASATO, le retourner sur le flacon d'ERLENMEYER qui a servi en premier lieu et dont le col a été choisi de façon à ce qu'il soit d'un diamètre supérieur à celui du filtre. A l'aide d'un jet de pissette, faire passer le précipité et l'amiante qui le retient, sans pertes, dans le flacon d'ERLENMEYER contenant un mélange préparé à l'avance de 3 cm³ d'iodure de potassium à 20 pour 100, 1 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 et une petite quantité d'eau. Le précipité et les particules restées adhérentes aux parois de l'ERLENMEYER se dissolvent avec libération d'iode, laissant l'amiante insoluble. Agiter et titrer immédiatement l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite de sodium N/50.

Application. — On réalise 6 essais, dans ces conditions, avec 5 cm³ de solution de formol environ N/100 obtenue par dilution convenable d'une solution environ N/100 dont la préparation sera donnée ultérieurement page 66. La moyenne de ses dosages lui ayant assigné un titre égal à 0 gr. 00284 H — CHO par cm³, 1 cm³ de la solution N/100 correspondra à 0 gr. 00028 H — CHO, et 5 cm³ à 0 gr. 00142. Comme

1 cm³ de solution décimale de permanganate correspond à 0 gr. 00075 H — CHO, 0 gr. 00142 de formol devront consommer théoriquement 9 cm³ 48 de solution de permanganate N/50.

De plus, dans le but de constater s'il n'y a pas une consommation de permanganate par les réactifs eux-mêmes, on réalise des essais témoins identiques aux précédents, mais on y remplace 5 cm³ de solution de formol par 5 cm³ d'eau distillée.

Enfin, l'un des essais est dosé sans isolement du précipité.

Notons que ce dernier, étant très fin et volumineux, sa filtration est lente. Sa dissolution exige l'emploi de 2 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 et de 6 cm³ d'iodure de potassium à 20 pour 100.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau de la page 54.

b) En présence d'acide formique.

Comme dans le cas du formol on réduit proportionnellement les quantités indiquées page 44, en suivant le mode opératoire décrit page 52, mais en maintenant les essais au bain-marie bouillant pendant 15 minutes au lieu de 10 minutes (pages 47 à 50). On fait intervenir, au maximum, 5 milligrammes 52 d'acide formique.

Application. — On réalise trois essais avec 1 cm³ et trois essais avec 5 cm³ de solution d'acide formique environ N/100, obtenue par dilution de la solution environ N/2 antérieurement préparée (page 45), et dont le titre correspond à 0 gr. 0223 H — COOH par cm³. Il en résulte que la solution environ N/100 contiendra 0 gr. 00044 H — COOH par cm³, soit 0 gr. 00223 pour 5 cm³. Comme 1 cm³ de solution décimale de permanganate correspond à 0 gr. 0023 d'acide formique, 0 gr. 00223 d'acide formique devront consommer, théoriquement, 4 cm³ 84 de permanganate N/50 et, 0 gr. 00044, 0 cm³ 96.

De même que pour le formol, on réalise des témoins. L'un des essais est en outre dosé sans isolement du précipité qui se dissout alors plus rapidement dans le mélange acide sulfurique-iodure.

Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau suivant :

DOSAGE DE L'OXYDE DE MANGANESE PROVENANT DE L'ACTION DU SULFATE DE MANGANESE SUR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM APRES RÉDUCTION DE CE DERNIER PAR LE FORMOL OU L'ACIDE FORMIQUE.

Volume de solution de formol N/100	Lu à l'hypo N/50		Cm ³ de permanganate N/50 consommés		Erreur pour 100 cm ³ MnO ⁴ -K N/50 consommés	
	Essais	Témoin	rapportés à 20 cm ³ MnO ⁴ -K	Essais rapportés au témoin	Théorie	
5 cm ³ = 0 gr. 00142 H — CHO	9,55		10,45	9,70		+ 10,23
	9,85		10,15	9,40		+ 3,69
	9,30		10,70	9,95		+ 12,86
	10,00	19,25	10,00	9,25	9,48	+ 5,48
	10,10		9,90	9,15		+ 4,43
Volume de solution d'acide formique N/100	9,95 (sans isolement du précipité)		10,05	9,30		+ 6,01
	18,35		1,65	0,95		+ 71,87
	18,40	19,25	1,60	0,85	0,96	+ 66,66
1 cm ³ = 0 gr. 00044 H — COOH	14,75		5,25	4,50		+ 8,47
	14,75		5,25	4,50		+ 8,47
	14,70 (sans isolement du précipité)	19,25	5,30	4,55	4,84	+ 11,15
5 cm ³ = 0 gr. 00223 H — COOH						+ 11,15
						+ 5,99

Conclusions. — L'examen du tableau précédent montre que :

1°) Si l'on ne réalise pas de témoin, on commet une erreur moyenne de + 7,11 pour 100 cm³ de solution cinquantième normale de permanganate consommés, dans le cas du formol, et de + 33,32 dans le cas de l'acide formique. Pour ce dernier, l'erreur paraît d'autant plus élevée qu'on fait intervenir une plus faible quantité d'acide formique (l'essai analogue, avec le formol, n'a pas été effectué.)

2°) Dans le cas où l'on n'a pas isolé le précipité, l'erreur est demeurée sensiblement la même.

3°) Le dosage pratiqué sur un mélange témoin conduit à une consommation nette de permanganate.

4°) Si, pour chaque série d'essais, on réalise un témoin correspondant et qu'on retranche des résultats le permanganate consommé par le témoin, l'erreur moyenne, pour 100 cm³ de permanganate de potassium N/50 consommés, diminue considérablement, et passe à — 0,17 pour 100 dans le cas du formol et à — 1,74 pour 100 avec l'acide formique.

L'ensemble de ces résultats montre donc que, dans les conditions du dosage, il s'effectue une certaine auto-réduction du permanganate au bain-marie. Cependant, la méthode paraît bonne malgré son irrégularité due à l'emploi de permanganate et de solutions très diluées. L'erreur absolue n'est pas très élevée et la technique se trouve considérablement améliorée par l'emploi de mélanges témoins. On pouvait d'ailleurs penser la parfaire encore en diminuant la durée de séjour au bain-marie, ou même supprimer totalement l'erreur en opérant à froid un temps convenable.

Des essais ont été effectués dans cette voie mais n'ont pas été retenus, puisque le traitement à froid, s'il abaisse notablement la consommation en permanganate, n'en amène pas la suppression complète, même si l'on utilise des témoins.

Il nous reste maintenant à mettre la technique en œuvre en présence d'acide iodique.

c) Mise en œuvre en présence d'acide iodique.

Mode opératoire. — On suit les techniques indiquées pages 52 et 53.

On opère sur 5 cm³ des solutions environ centinormales de formol et d'acide formique, qu'on additionne de permanganate et de carbonate de sodium, puis, de 1 cm³ de solution

d'iodate de potassium à 2 pour 100 (soit 0 gr. 02 IO^3K) ou de 5 cm^3 de cette même solution (soit 0 gr. 10 IO^3K), selon le cas, avant ou après chauffage au bain-marie, ce qui n'amène pas de différence appréciable. Les essais sont maintenus quinze minutes au bain-marie.

On réalise également des témoins qui sont soumis aux mêmes traitements que les essais, mais ils sont additionnés uniformément de 0 gr. 10 IO^3K et l'on y remplace les solutions de formol ou d'acide formique par un égal volume d'eau.

Après addition du sulfate de manganèse, il importe, dans le but d'éliminer totalement l'iodate, de laver soigneusement le précipité à l'eau, par décantations successives, et d'insister sur ces lavages qui n'affectent pas le précipité. On conçoit qu'une faible quantité d'iodate, aux dilutions employées, compromettrait considérablement les résultats, par par libération d'iode en présence d'acide iodhydrique.

Il faut également éviter le tassement du précipité au cours de son isolement, car la filtration devient alors très lente, et l'état de compacité du mélange d'oxydes le rend plus difficilement soluble dans l'acide iodhydrique.

De plus, la solution d'iodure de potassium employée doit être tenue soigneusement à l'abri de la lumière, car on observe souvent une libération d'iode sous cette influence, avec certains échantillons d'iodure même dissous dans une eau soigneusement distillée au laboratoire.

Nous avons obtenu les résultats ci-contre et rappelé les résultats similaires obtenus avec le formol et l'acide formique en l'absence d'iodate. Nous avons ajouté les résultats trouvés avec les essais et les témoins effectués en présence d'iodate, en tenant compte ou non des témoins, réalisés en présence ou en l'absence d'iodate. Enfin nous avons consigné les erreurs correspondantes, exprimées en cm^3 de permanganate N/50 et rapportées à 100 cm^3 de permanganate N/50 consommés.

L'examen du tableau amène aux constatations suivantes :

1°) Les résultats obtenus en présence d'iodate sont très voisins des autres. On commet alors, si l'on ne tient pas compte du témoin, avec le formol, une erreur moyenne de + 2,84 pour 100 et, avec l'acide formique, une erreur moyenne de + 6,76 pour 100. Par conséquent, l'erreur commise est moindre qu'en l'absence d'iodate et elle est d'autant plus faible, qu'on

Volume de solution réductrice environ centinormale	Cm ³ de permanganate de potassium N/50 consommés						Erreur pour 100 cm ³ de permanganate N/50 consommés		
	Témoins		Théorie	Essais			en tenant compte du témoin sans iodate	en tenant compte du témoin avec iodate	
	sans iodate	en présence de 0 gr. 10 10 ³ K		sans tenir compte du témoin	en tenant compte du témoin sans iodate	en tenant compte du témoin avec iodate			
5 cm ³ de formol N/100 = (environ) 0 gr. 0014 H — CHO	0,75	0,53	9,48	9,95	9,20	9,42	— 2,95	— 0,63	
				10,15	9,60	9,62	— 0,84	+ 1,47	
				9,85	9,10	9,32	— 4,00	— 1,68	
				9,35	8,60	8,82	— 9,28	— 6,96	
				9,45	8,70	8,92	— 8,22	— 5,90	
	0,75			10,45	9,70		+ 2,32		
				10,15	9,40		— 0,84		
				10,70	9,95		+ 4,95		
				10,00	9,25		— 2,42		
				9,90	9,15		— 3,48		
5 cm ³ acide formique N/100 = (environ) 0 gr. 0022 H — COOH	0,75	0,42	4,84	5,40	4,65	4,97	— 3,92	+ 2,68	
				5,32	4,57	4,90	— 5,57	+ 2,89	
				4,95	4,20	4,52	— 13,22	— 6,19	
				5,00	4,25	4,57	— 12,18	— 5,57	
				5,25	4,50		— 9,09		
	0,75			5,25	4,50		— 9,09		
				5,30	4,55		— 5,99		

fait intervenir plus d'iodate. L'iodate semble donc avoir une action stabilisatrice.

2°) Les témoins, en présence d'iodate, donnent encore lieu à une consommation de permanganate.

3°) Si l'on rapporte les résultats au témoin ne contenant pas d'iodate, on commet, avec le formol, une erreur moyenne de — 5,05 pour 100, et, avec l'acide formique, de — 8,72 pour 100.

4°) Si l'on rapporte les résultats au témoin contenant de l'iodate, l'erreur est de — 2,74 pour 100 pour le formol et de — 1,54 pour 100 pour l'acide formique.

Par conséquent, on constate, comme précédemment, une consommation de permanganate, non accrue par la présence d'un grand excès d'iodate et n'entachant la méthode que d'une erreur acceptable, si l'on a soin d'opérer avec des témoins identiques aux essais.

Conclusion. — *Aux concentrations relativement élevées auxquelles on a opéré, l'iodate de potassium n'influence pas les résultats et la méthode manganométrique demeure applicable.*

Il nous reste à examiner s'il en est de même en présence d'acide periodique, ce qui nous conduit au troisième et dernier stade de l'étude du dosage du bloc formol-acide formique.

3°) *Application de la méthode manganométrique en présence d'acide iodique et d'acide periodique*

Connaissant l'action oxydante de l'acide periodique, même en milieu alcalin, sur les sels de manganèse, on comprend qu'il soit indispensable pour doser manganométriquement le bloc formol + acide formique, de se débarrasser, au préalable, de l'acide periodique.

Or, nous avons appris, au chapitre I, les techniques d'élimination de l'acide periodique et, dans ce but, nous avons deux voies à tenter :

a) On peut faire appel à l'action de l'acide periodique sur l'acide arsénieux, en milieu bicarbonaté. Mais alors, on obtient un milieu qui se prête mal au dosage, à cause du *bicarbonate de soude en excès*.

b) Il est préférable d'utiliser l'action de l'acide periodique sur le carbonate de manganèse qui est déjà connue et n'exige plus qu'une vérification, pour le cas qui nous occupe. L'acide

periodique se trouvera transformé en acide iodique qui, nous l'avons vu, ne gêne pas la réduction du permanganate. En outre, le carbonate de manganèse offre l'avantage d'être facilement oxydable et *insoluble*, par suite, sans influence sur le permanganate.

**Elimination de l'acide periodique par le carbonate
de manganèse. — Vérification.**

L'acide periodique est éliminé le premier, antérieurement à l'introduction du permanganate, à l'état de bioxyde de manganèse insoluble et d'iodate soluble, par action sur le carbonate de manganèse naissant. L'iodate est ensuite aisément séparé du permanganate ajouté et en excès en entraînant celui-ci à l'état de peroxydes de manganèse dosables iodométriquement.

Nous allons utiliser ces propriétés pour doser manganimétriquement un mélange de formol et d'acide formique primitivement en présence d'acides periodique et iodique éliminés, comme il vient d'être dit, au moment du dosage.

Connaissant le titre de nos solutions et, par suite, le volume de solution décijnormale d'iode qu'elles sont capables de libérer, après traitement convenable, par action du mélange acide sulfurique + iodure, dans les conditions connues, tenant compte, d'autre part, des résultats acquis, nous pouvons procéder au dosage du mélange de formol et d'acide formique en présence des acides periodique et iodique.

En nous inspirant de nos expériences précédentes, voici le mode opératoire préconisé :

Mode opératoire: a) Elimination de l'acide periodique. — Dans quatre tubes de centrifugeuse (trois essais et un témoin) de même poids, convenablement dégraissés par immersion de 24 heures dans le mélange sulfo-chromique, puis soigneusement rincés à l'eau distillée, introduire successivement dans l'ordre :

1°) Dans les 3 tubes d'essai :

Solution vingtième normale de formol	1 cm ³
Solution décijnormale d'acide formique	1 cm ³
Solution neutralisée de periodate trisodique à 1 pour 100	10 cm ³

Solution de carbonate de sodium hydraté à 143 pour 1000	3 cm ³
Solution de sulfate de manganèse à 1 pour 100 SO ⁴ Mn anhydre	10 cm ³

2°) Dans le tube témoin :

Les trois dernières solutions seulement, mentionnées ci-dessus.

Mélanger par agitation. On observe, au moment de l'introduction du carbonate de sodium, la production d'un louche blanchâtre se transformant en un précipité brun foncé par addition du sulfate de manganèse.

L'acide periodique est décomposé avec production d'acide iodique et de bioxyde de manganèse (voir page 24). Il ne faut jamais opérer avec du sulfate de manganèse en excès par rapport au carbonate de sodium, car il y aurait alors décomposition ultérieure du permanganate. Enfin, il reste, en outre, un excès de carbonate de sodium qui n'offre pas le même inconvénient que le sulfate de manganèse et un peu de sulfate de sodium apporté par la solution de periodate lors de sa neutralisation par l'acide sulfurique. En résumé, le mélange contient à ce moment :

a) à l'état dissous : formol, acide formique, acide iodique, carbonate de sodium, sulfate de sodium.

b) à l'état de précipité : bioxyde de manganèse, carbonate de manganèse.

La réaction étant presque instantanée à froid, centrifuger au bout de 4 à 5 minutes, pendant trois minutes, pour isoler le précipité. Le volume total du liquide et du précipité étant très voisin de 25 cm³ (vérifié), prélever dans chacun des tubes à centrifuger, après décantation, 20 cm³ du liquide surnageant correspondant aux 4/5 de la prise d'essai initiale, et introduire chaque prélèvement dans l'un des tubes d'une nouvelle série de quatre tubes de centrifugeuse *en Pyrex*, très propres. A ce moment, la solution ne contient plus que les composés figurant au paragraphe a), ci-dessus.

b) Oxydation du formol et de l'acide formique par le permanganate.
— L'acide iodique, comme on l'a vu, et le sulfate de sodium

sont sans influence sur cette oxydation. Ajouter alors dans chaque tube :

Solution décimormale de permanganate de potassium	6 cm ³ 40
Solution de carbonate de sodium hydraté à 143 pour 1.000	1 cm ³ 12,

cette dernière quantité étant en léger excès par rapport à celle du dosage initial, puisqu'on a introduit un excès de carbonate au début. Boucher soigneusement les tubes munis de réfrigérants en verre, et les immerger dans un bain-marie bouillant pendant 20 minutes, de façon que le niveau du liquide extérieur dépasse celui du liquide intérieur.

On ajoute 3 cm³ 20 de sulfate de manganèse à 1 pour 100 et on termine alors comme dans le cas de nos expériences en présence d'acide iodique.

Calcul du résultat théorique. — Comme le montrent les dosages des solutions de formol et d'acide formique par d'autres procédés, on a fait intervenir 0 gr. 00144 de formol et 0 gr. 00463 d'acide formique. Or, la réduction n'a été effectuée que sur les 4/5 de la prise d'essai correspondant, par suite, à 0 gr. 00115 de formol et à 0 gr. 0037 d'acide formique. Comme 1 cm³ de permanganate N/10 correspond à 0 gr. 00075 de formol et à 0 gr. 0023 d'acide formique, les quantités introduites devront consommer : 1 cm³ 54 + 1 cm³ 61, soit 3 cm³ 15 de permanganate. Il devra donc rester et, par suite, se libérer en iode :

$$6 \text{ cm}^3 40 - 3 \text{ cm}^3 15 \text{ ou } 3 \text{ cm}^3 25 \text{ I N/10.}$$

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Procédé de réduction	Cm ³ d'iode N/10 libérés	
		trouvé	théorie
Essais	20 minutes au bain-marie bouillant	3,35	3,25
		3,23	
		3,42	
Témoin		6,47	6,40

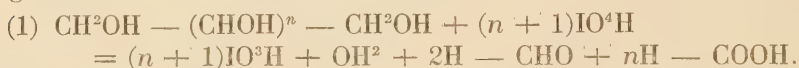
Les chiffres trouvés sont très voisins des résultats théoriques.

Ils comportent une légère erreur par excès comme on l'a déjà constaté en pareil cas, avec le permanganate de potassium.

Conclusion. — La méthode manganométrique de dosage de la somme formol + acide formique, après élimination des acides periodique et iodique, susceptibles d'exister primitivement dans la solution, demeure très exacte par application de la technique indiquée.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS DE LA 1^{re} PARTIE DU CHAPITRE II.

1°) D'après MALAPRADE (31), les polyalcools $\text{CH}^2\text{OH} - (\text{CHOH})^n - \text{CH}^2\text{OH}$, de C^2 à C^6 , réagissent à froid, en 2 ou 3 heures, sur l'acide periodique, en excès, avec production de formol, d'acide formique et d'acide iodique, selon l'équation générale :



2°) Or, nous avons montré, que le dosage de la somme formol + acide formique, au moyen du permanganate de potassium en milieu alcalin, est possible dans le milieu complexe formé, à la condition d'opérer en l'absence d'acides periodique et iodique. Dans ce but, nous avons établi une technique d'élimination de l'acide periodique, dont on se débarrasse en premier lieu, en utilisant sa propriété d'oxyder complètement le carbonate de manganèse naissant en milieu alcalin. Sous cette influence, le manganèse à l'état de protoxyde passe à l'état de bioxyde, tandis que l'acide periodique est réduit à l'état d'acide iodique :



Le milieu ne renferme plus alors, comme élément étranger, que de l'acide iodique en solution, le bioxyde de manganèse formé étant facilement éliminé par centrifugation.

3°) L'acide iodique n'ayant aucune influence sur la réduction du permanganate par le formol et l'acide formique, on l'effectue en sa présence (page 58) en chauffant 20 minutes au bain-marie bouillant. Celle-ci achevée, on procède à l'élimination de l'acide iodique qui rendrait complètement erroné le dosage iodométrique ultérieur.

4°) On utilise, dans ce but, l'action du sulfate de manga-

nèse en excès sur le permanganate de potassium avec production d'un précipité brun, formé d'un mélange d'oxydes suroxygénés de manganèse, de composition indéterminée, mais renfermant tout l'oxygène actif du permanganate non réduit à l'état de bioxyde de manganèse par le formol et l'acide formique.

5°) Le précipité est séparé par centrifugation de l'acide iodique qui s'élimine avec les eaux-mères et les eaux de lavage. Il est alors titré iodométriquement, cet oxyde indéterminé libérant, par addition d'iodure de potassium et d'acide sulfurique, une quantité d'iode équivalente à son oxygène actif. L'iode libéré est dosé à l'hyposulfite de sodium N/10 dont le volume utilisé correspond au volume de permanganate N/10 non réduit. Par différence avec la quantité de permanganate introduite, on en déduit la quantité de permanganate disparue, d'où le formol et l'acide formique. Connaissant, d'autre part le formol seul (voir ci-dessous, page 64), on peut calculer facilement l'acide formique.

Tels sont les principes généraux sur lesquels repose le dosage de la somme formol + acide formique provenant de l'oxydation des polyalcools par l'acide periodique en excès.

Remarques très importantes. — L'application de ces principes demande un réglage minutieux, surtout en ce qui concerne l'emploi du carbonate de sodium qui intervient dans deux phases du dosage : 1°) pour réduire l'acide periodique grâce à l'addition de sulfate manganeux, 2°) au moment de l'oxydation permanganique du bloc formol et acide formique.

Dans la première phase (élimination de l'acide periodique) il importe que les proportions de carbonate de sodium soient calculées de façon à ce qu'après avoir contribué à saturer l'acidité du milieu il soit en excès par rapport au sulfate manganeux qui, lui, doit être en excès par rapport à l'acide periodique à détruire. Mais, cet excès de carbonate de sodium doit être réduit au minimum, de façon à éviter une peptisation plus ou moins prononcée du précipité complexe obtenu, qui gênerait considérablement sa séparation et fausserait les résultats.

Dans la deuxième phase (dosage permanganique du bloc formol-acide formique), comme la quantité de carbonate de sodium ajoutée dans la phase précédente a été réduite au strict minimum, il importe, après séparation du dit précipité

d'ajouter une nouvelle quantité de carbonate de sodium pour assurer à celui-ci une concentration convenable.

Dans la troisième phase (dosage du permanganate en excès), il est indispensable, avant l'addition de sulfate manganoux, de détruire, par addition d'acide sulfurique, en quantité ménagée, l'excès de carbonate de sodium exigé par les réactions précédentes, avant d'ajouter le sulfate de manganèse destiné à entraîner le permanganate non détruit. Sans cette précaution, le sulfate manganoux serait immobilisé à l'état de carbonate en donnant un précipité volumineux fort gênant lors de la redissolution.

On trouvera au chapitre 3 la description exacte de cette technique qui tient compte de ces diverses observations.

b) DOSAGE DU FORMOL

Parmi les techniques de dosage du formol, les trois suivantes nous ont paru, *a priori*, pouvoir s'appliquer au cas qui nous occupe.

- 1°) Méthode iodométrique.
- 2°) — mercurimétrique.
- 3°) — au dimédon.

Cependant, nous écartons immédiatement la méthode iodométrique car son étude très détaillée nous a montré que cette méthode, excellente pour le formol, ne peut convenir car :

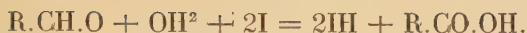
- 1°) l'acide formique est lui-même un peu attaqué ;
- 2°) elle ne convient pas à un milieu contenant de l'acide iodique.

Nous allons passer en revue les deux dernières méthodes indiquées.

1°) METHODE MERCURIMETRIQUE

Principe. — BOUGAULT et R. GROS (9-10) ont montré qu'un certain nombre d'aldéhydes (le formol en particulier) s'oxydent très régulièrement par le réactif de NESSLER, et qu'il est possible de déterminer en dosant à l'iode le mercure réduit la quantité d'aldéhyde mise en jeu.

Si l'on ne considère que le résultat final, on peut remarquer que le sel de mercure ne sert que d'intermédiaire, et tout se passe comme si l'iode oxydait directement l'aldéhyde suivant l'égalité :



Cette méthode a donné de bons résultats aux auteurs pour le dosage des aldéhydes suivants : formol, furfurol, benzaldéhyde, pipéronal.

Solutions nécessaires. — Réactif mercuriel (chlorure mercurique 13 gr. 55, iodure de potassium 36 gr., eau distillée 500 cm³.)

Lessive de soude (pure type Congrès, à 30 gr. de NaOH pour 100 cm³ de solution).

Acide chlorhydrique au quart en volume.

Solution décinormale d'iode.

— — d'hyposulfite de sodium.

Technique. — Dans un flacon bouchant à l'émeri, on met la solution aqueuse d'aldéhyde à doser (correspondant, par exemple, de 1 à 5 centigrammes), puis on ajoute 30 cm³ de réactif mercuriel et 10 cm³ de lessive de soude. Attendre au moins un quart d'heure et neutraliser la soude, en refroidissant, par un léger excès d'acide chlorhydrique au quart, puis ajouter un excès de solution décinormale d'iode.

Le mercure se dissout assez rapidement, en consommant la quantité d'iode nécessaire pour ramener tout le mercure à l'état bivalent, c'est-à-dire, la quantité d'iode qui mesure le degré de réduction. On titre alors l'excès d'iode non employé, par addition d'hyposulfite de sodium N/10.

Le calcul se fait en comptant deux atomes d'iode par molécule d'aldéhyde. 1 cm³ de solution décinormale d'iode correspond à 0 gr. 0015 de formol.

Remarques. — Un certain nombre de précautions sont à observer :

1°) Essayer la solution alcaline que l'on emploie. Pour cela, 10 cm³ de lessive de soude sont dilués avec 30 cm³ d'eau, et on ajoute 10 cm³ de solution décinormale d'iode, puis on acidule légèrement par l'acide chlorhydrique et on titre l'iode régénéré, dont on tiendra compte dans le dosage.

2°) Employer plutôt un excès de réactif de NESSLER, pour éviter autant que possible la formation de mercure métallique, plus long à redissoudre dans l'iode que les sels mercurieux.

3°) Refroidir avec soin pendant la neutralisation.

4°) Bien s'assurer, avant le titrage, que tout le mercure a été dissous.

1°) APPLICATION A UNE SOLUTION AQUEUSE DE FORMOL,
OU D'ACIDE FORMIQUE.

Vérification sur le formol seul.

Préparation de la solution de formol environ normale, au moyen du trioxyméthylène. — On sait que, sous l'influence de l'eau à l'ébullition, le mélange complexe désigné improprement sous le nom de trioxyméthylène, se dépolymérise quantitativement avec production de formol, donnant ainsi le moyen d'obtenir facilement une solution pure de formol.

On pèse donc 30 grammes environ de trioxyméthylène. On ajoute 500 cm³ d'eau distillée et l'on porte à l'ébullition au réfrigérant à reflux jusqu'à dissolution complète du trioxyméthylène, ce qui demande environ 1 heure. On laisse refroidir et on complète à 1.000 cm³ avec de l'eau distillée.

La méthode de BOUGAULT et GROS s'appliquant au mieux pour des doses de 10 à 20 milligrammes de formol, la solution obtenue est diluée au dixième, de façon à obtenir une solution environ décijnormale.

Dosage. — Ayant déterminé une fois pour toutes, le volume de solution d'acide chlorhydrique au quart en volume nécessaire pour neutraliser 10 cm³ de soude pure type Congrès à 30 pour 100 cm³, soit 23 cm³, on effectue trois séries de 3 essais avec 3,4 et 5 cm³ de la solution de formol environ N/10 à laquelle on applique la technique de BOUGAULT et GROS.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Volume de solution de formol mis en œuvre	Cm ³ d'iode N/10 consommés	Grammes de formol contenus dans la prise d'essai	Grammes de formol par litre de solution dosée
5 cm ³	9,45	0,0141	2,835
	9,50	0,0142	2,85
	9,55	0,0143	2,865
4 cm ³	7,60	0,0114	2,85
	7,55	0,0113	2,831
	7,65	0,0114	2,858
3 cm ³	5,65	0,0084	2,825
	5,65	0,0084	2,825
	5,60	0,0084	2,80

Les chiffres trouvés montrent que la méthode de BOUGAULT et GROS est remarquablement régulière, dans le cas d'une solution aqueuse pure de formol.

L'acide formique, comme on le sait, et comme nous l'avons vérifié, est rigoureusement sans action.

2°) CAS DE SOLUTIONS CONTENANT DE L'ACIDE IODIQUE.

Après avoir constaté que l'addition d'iodate au milieu alcalin réactionnel n'amenait aucun précipité et ne paraissait pas entraver la réduction du sel mercurique, il convenait d'étudier une technique susceptible d'éliminer l'acide iodique, qui de toute évidence, s'opposait à un dosage iodométrique correct du mercure en milieu acide. Il suffit, pour cela, de *séparer le mercure* soit au moyen de la centrifugation, soit par filtration au moyen du filtre de FONTÈS et THIVOLLE ou du filtre en verre poreux d'ÉNA. Le précipité de mercure isolé et lavé à fond est redissout directement dans un excès d'iode titré. On titre cet excès. En prenant quelques précautions, les résultats sont excellents.

3°) CAS DE SOLUTIONS CONTENANT DE L'ACIDE IODIQUE ET DE L'ACIDE PERIODIQUE.

De même que l'acide iodique, l'acide periodique donnerait lieu à une libération d'iode en agissant sur l'iodure de potassium en milieu acide. Or, nous savons que l'acide iodique ne trouble pas la réduction de la liqueur mercurielle par le formol. D'autre part, il nous est facile de réduire l'acide periodique à l'état d'acide iodique, soit au moyen du carbonate de manganèse, soit à l'aide de l'acide arsénieux. En partant de ces principes, il nous a été relativement facile de mettre au point une technique que l'on trouvera décrite au chapitre 3.

2°) METHODE AU DIMEDON

Principe. — On utilise la 5-5- diméthylhydrorésorcine, produit cristallisé blanc, que l'on trouve dans le commerce sous les dénominations de dimédon ou méthone.

« La méthone présente la propriété de fournir avec les corps à fonction aldéhydrique, et en particulier, avec le formol, des produits de condensation bien cristallisés, ayant un point de

fusion déterminé et certaines propriétés caractéristiques, telles qu'une acidité différente et la facilité de se transformer en anhydride.

« La méthone offre l'avantage de ne pas réagir sur les cétones en solution alcoolique jusqu'à environ 100°. Elle peut être utilisée en liqueur faiblement acide, neutre ou alcaline. Les lessives alcalines bouillantes ne la décomposent pas. Sous l'influence des acides minéraux forts, les produits de condensation formés avec les aldéhydes, sont décomposés, et la méthone et l'aldéhyde sont régénérés. La méthone ne se combine pas avec la glucose, le lactose et l'arabinose.

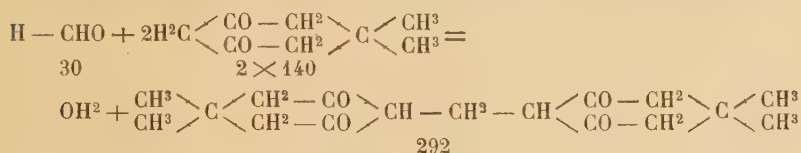
« Les combinaisons formées par la diméthylldihydrorésorcine se comportent comme des acides énoïques : elles donnent une coloration avec le perchlorure de fer et sont solubles en liqueur alcaline. Elles sont mono ou bibasiques, suivant la température et le solvant.

« Si l'on effectue la combinaison, non en solution hydroalcoolique, mais acétique, on obtient un anhydride, qui résulte de la combinaison d'une molécule d'aldéhyde et de deux molécules de méthone, avec élimination de deux molécules d'eau ; ces corps n'ont plus de réaction acide, sont insolubles dans les alcalis, et ne donnent aucune coloration avec le perchlorure de fer. Ils peuvent être considérés comme des dérivés de l'hydroxanthène.

« Ces anhydrides sont bien cristallisés, ils ont un point de fusion bien net, et sont souvent très caractéristiques. Les agents de condensation que l'on utilise, pour la formation de ces anhydrides, sont très variables : acide sulfurique concentré, acide acétique, anhydride acétique, alcool absolu, à froid ou à chaud. En solution acétique chaude, quelques cétones se combinent avec la méthone et même l'acétone, en solution dans l'anhydride acétique à 100° » (VORLANDER (46)).

Nous avons donc songé à utiliser le dimédon pour la recherche et le dosage du formol provenant de l'oxydation des polyalcools par l'acide periodique, après dosage de ce dernier à l'acide arsénieux. Ce milieu étant relativement simple, ne contenant pas, en principe, de corps autres que le formol susceptibles de se combiner au dimédon, présentant, enfin ; des conditions de réaction favorables à la production du produit de condensation, il nous a semblé que le formol pouvait y être décelé sous forme d'un composé cristallin, susceptible d'être isolé et pesé.

Nous n'avons utilisé, dans ce but, que la formation du produit de condensation, dans lequel une molécule de formol se combine à deux molécules de méthone suivant l'équation :



En raison du poids moléculaire élevé (292) du précipité de méthylènediméthone formé qui atteint près de dix fois celui du formol (30), on conçoit ainsi la possibilité de déceler de faibles quantités de formol. La combinaison formée est monobasique. Après l'avoir isolée et séchée, on la caractérisera par son point de fusion (+ 188 — 189°.)

Conditions spéciales d'application au formol. — On opère en milieu neutre aqueux. On ajoute un excès de solution aqueuse de méthone à 1 pour 100 (ou 0,50 pour 100). Comme 30 grammes de formol se combinent à 280 grammes de méthone, pour 3 milligrammes de formol, il faudra au moins 28 milligrammes de méthone, ou, sensiblement; 30 milligrammes, soit 10 fois la quantité de formol. En principe, on met en œuvre 20 fois plus de méthone que de formol, c'est-à-dire le double de la quantité théorique (IONESCU (26) indique « un excès »).

On laisse en contact, à froid, pendant 6 heures, en agitant de temps en temps. On peut aussi porter à l'ébullition pendant dix minutes et laisser reposer pendant une heure, mais, en opérant ainsi, on diminue la sensibilité. Nous opérerons donc toujours à froid.

Finalement, on recueille le précipité cristallin sur creuset de Gooch, on lave à l'eau distillée, on sèche à 110-115° et l'on pèse.

Soit P le poids du précipité. Le poids p de formol correspondant sera de :

$$p = \frac{30 \times P}{292}.$$

Nous rechercherons la possibilité d'application de cette technique en l'appliquant au préalable à des solutions de formol pur en milieu neutre, faiblement et fortement bicarbonaté, en opérant ainsi, on diminue la sensibilité. Nous opérerons

puis au produit du dosage arsenical d'un milieu synthétique répondant à la composition du produit de l'action de l'acide periodique sur un polyalcool (mannitol), enfin, à ce polyalcool lui-même.

Préparation de la solution de méthone ou dimédon. — Nous avons utilisé du dimédon HOFFMANN-LAROCHE.

Selon les données précédentes, on prépare une solution à 1 pour 100. Cette solution est stable à chaud, mais, à froid, et particulièrement en hiver, elle cristallise abondamment. Dans ces conditions, nous avons ramené la concentration à 0,50 pour 100, en opérant comme suit :

Dans une fiole de 500 cm³ en verre de Bohême, on introduit 2 gr. 50 de dimédon et 250 cm³ d'eau distillée, environ. On porte au bain-marie bouillant, en agitant de temps en temps jusqu'à solution complète, ce qui demande environ 25 à 30 minutes. On laisse refroidir un moment, on ajoute 200 cm³ d'eau ; on mélange et on laisse refroidir totalement. On complète à 500 cm³, on mélange de nouveau et on filtre avec soin.

Cette solution, assez stable, mais qui paraît être à la concentration maximum, ne cristallise que partiellement d'ailleurs et par le froid. Les végétations cryptogamiques l'envahissent facilement, mais, si on la filtre avec soin, elle peut servir de nouveau. Cependant, nous conseillons de préparer peu de solution à l'avance si l'on ne doit effectuer que de rares dosages et d'adopter la concentration de 0,40 pour 100 qui fournit un liquide très stable.

1° *Application à une solution aqueuse, pure et neutre de formol.* — On opère sur 5 cm³ de solution environ N/10 de formol dont 1 cm³ = 0 gr. 0028 H—CHO, soit 0 gr. 0142 pour 5 cm³. Sa combinaison avec le dimédon devra peser, par suite, 0 gr. 1387 et nécessitera l'emploi de 0 gr. 285 de dimédon contenu dans 57 cm³ de solution à 0,50 pour 100.

On introduit donc, dans une fiole d'ERLENMEYER de 100 cm³ les solutions de formol et de dimédon. On agite. On ferme le flacon au liège. On obtient un précipité presque instantanément. On laisse en contact pendant 20 heures. A ce moment, le récipient contient un abondant précipité cristallin, blanc, léger, grimpant le long des parois de la fiole.

Ayant séché à l'étuve à 100°-105° un petit creuset de Gooch muni d'une double rondelle de papier filtre, ce dernier est taré, puis monté sur une fiole de KITASATO. On recueille le précipité qu'on lave à l'eau distillée : cet isolement est particulièrement facile. On sèche ensuite à l'étuve à 100°-105°, jusqu'à poids constant.

Après 3 heures d'étuve, le poids du précipité est de 0 gr. 1433. Il est de 0 gr. 1428 au bout de 5 heures, 0 gr. 1424 au bout de 7 et 9 heures.

Par suite, d'après la formule de la page 69, le poids de formol contenu dans 5 cm³ de prise d'essai est de 0 gr. 0146 soit 2 gr. 926 par litre.

Si l'on compare ce résultat à ceux fournis par des méthodes totalement différentes, on constate qu'ils sont sensiblement identiques. Le point de fusion du précipité est de + 189-190° au bloc MAQUENNE.

Par conséquent, l'emploi du dimédon conduit à de bons résultats dans le cas du formol pur en solution neutre.

2° Application au dosage du formol en solution aqueuse pure fortement bicarbonatée. — Examinons, maintenant, la possibilité d'utiliser le dimédon pour le dosage du formol, dans un milieu fortement bicarbonaté, d'une alcalinité sensiblement identique à celle du produit final du premier dosage arsenical (page 18). Nous avons fait intervenir dans la technique indiquée page 18, 100 cm³ de solution de bicarbonate de soude à 40 pour 1000, plus le bicarbonate correspondant à 15 cm³ de solution d'acide arsénieux (0 gr. 30). Le mélange apportait en moins, d'autre part, l'acidité correspondant au mélange oxydé. En faisant intervenir 50 cm³ de solution saturée de bicarbonate, on réalisera des conditions voisines de celles du premier dosage arsenical.

Nous opérerons sur 3 cm³ de solution de formol environ N/10, correspondant à 0 gr. 0085 de formol devant fournir 0 gr. 0832 de méthylènediméthone, nécessitant, pour sa formation, 0 gr. 171 de dimédon, contenu dans 34 cm³ de solution à 0,50 pour 100. On mélange donc successivement dans l'ordre, le formol, la solution de bicarbonate et le dimédon. Après 20 minutes, le précipité commence à se former, mais plus lentement que dans le cas précédent, où l'on percevait des amorces de cristallisation dès le début du mélange. Au

bout de 20 heures, le précipité n'a pas augmenté de volume et l'on juge facilement que l'expérience est suffisamment concluante et montre l'action empêchante du bicarbonate de soude. Il reste à s'assurer si le fait persiste, quand on diminue au strict minimum nécessaire à la possibilité du dosage arsenical, l'addition de bicarbonate de soude. C'est dans ce but que nous avons établi la technique définitive de dosage de l'acide periodique et des polyalcools par l'acide arsénieux (pages 78 et 79).

3° *Application au dosage du formol en solution aqueuse pure, faiblement bicarbonatée.* — On réalise la condensation du formol dans les conditions de milieu établies pour le dosage définitif des polyalcools par l'acide arsénieux, en tenant compte du dosage effectué en solution neutre, pour le calcul des quantités de réactifs et des résultats. Par suite on mélange :

Bicarbonate de soude pulvérisé 0 gr. 30,
qu'on dissout dans :

Solution de formol environ N/10 5 cm³,
et on ajoute :

Solution aqueuse de dimédon à 0,40 pour 100. 57 cm³.

On obtient un précipité immédiatement. On laisse en repos pendant 21 heures, temps au bout duquel s'est formé un volumineux précipité, analogue à celui obtenu en solution neutre, et qu'on lave et recueille de même. Après 3 heures ou 6 heures de dessiccation, le poids du précipité est de 0 gr. 1414 (théorie : 0 gr. 1387 — dosage en solution neutre : 0 gr. 1424). Son point de fusion, au bloc de MAQUENNE, est de +189°.

On peut conclure, par suite, qu'en présence de 30 centigrammes de bicarbonate de soude, quantité correspondant à l'alcalinité du dosage arsenical, le dosage du formol par le dimédon, en l'absence d'autres composés chimiques, est exact. De plus, 3 heures d'étuve à +110° suffisent à la dessiccation complète du précipité de méthylènediméthone.

L'expérience nous ayant montré que l'acide iodique, en milieu bicarbonaté, ne gênait nullement le dosage du formol par le dimédon, nous avons voulu appliquer ce procédé au formol provenant de l'oxydation du mannitol par l'acide periodique. Nous avons alors constaté, comme on le verra plus loin, que les résultats obtenus étaient toujours inférieurs de 10 à 15 pour 100 au résultat théorique, tandis que

la méthode mercurimétrique de dosage du formol nous donnait des résultats voisins de la théorie et plutôt un peu plus élevés. C'est pourquoi nous avons été amené à vérifier l'exactitude du dosage du formol par le dimédon dans un milieu reproduisant exactement celui qui résulte de l'action de l'acide periodique sur le mannitol.

4° *Application au dosage du formol dans un milieu reproduisant la constitution du produit de l'action de l'acide periodique sur un polyalcool.* — a) En tenant compte des mélanges effectués page 120, on réalise dans des fioles d'ERLENMEYER de 250 cm³ deux essais identiques au suivant :

Solution de periodate de sodium M/40	20 cm ³
» d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.	2 cm ³
» de formol environ N/10	10 cm ³

En tenant compte, d'autre part, du dosage arsenical (pages 78-79), on ajoute :

Solution de soude à 30 pour 100 cm³ : q. s. pour neutraliser, soit 1 cm³ 90.

On refroidit dans un courant d'eau et l'on verse :

Solution décinormale d'acide arsénieux	15 cm ³
» d'iodure de potassium à 20 pour 100	1 cm ³

Après 5 minutes de contact, on sature l'acide arsénieux en excès au moyen de la solution décinormale d'iode dont on emploie 5 cm³ 49 et 5 cm³ 48.

On constitue alors un témoin avec :

Solution de formol environ N/10	10 cm ³
---------------------------------------	--------------------

Eau distillée, q. s. pour obtenir un volume total égal à celui des essais, soit 45 cm³ 40.

Comme 10 cm³ de la solution de formol correspondent à 0 gr. 0292 de formol, le précipité qu'il donnera avec le dimédon devra peser 0 gr. 2847, nécessitant, pour sa formation, 0 gr. 585 de dimédon, contenu dans 146 cm³ de solution à 0,40 pour 100, qu'on ajoute aux deux essais et au témoin. La précipitation est instantanée avec 50 cm³ seulement de solution pour les essais. Elle est plus lente dans le cas du témoin. On laisse en repos pendant 24 heures. A ce moment, on recueille les trois précipités sur des creusets de GOOCH séchés et tarés ; on les sèche jusqu'à poids constant, soit 4 heures. Leur poids respectif est de :

0 gr. 2840	dans le cas du témoin,	
0 gr. 2836	»	1 ^{er} essai
0 gr. 2839	»	2 ^a essai.

Le poids théorique du précipité de méthylènediméthone est de 0 gr. 2847. Le dosage du formol au moyen du dimédon, dans les conditions indiquées, est donc très exact. Les différences observées au cours des essais avec le mannitol ne peuvent donc être imputées à la méthode.

Comme on vient de faire intervenir une quantité de formol assez considérable par rapport à celles que l'on obtient par oxydation du mannitol, on peut penser, au cas où il y aurait une perte, que celle-ci est moindre en raison du poids élevé des précipités. Pour lever l'objection, il nous suffit d'opérer sur un milieu reproduisant exactement le mélange résultant de l'oxydation du mannitol, par exemple, par l'acide periodique, après le dosage arsenical.

b) En tenant compte des mélanges effectués page 120, pour 3 cm³ de mannitol M/40, si l'oxydation est complète, on devra obtenir 3 cm³ de formol N/20 et 3 cm³ d'acide formique N/10, ou 1 cm³ 50 de formol N/10 (0 gr. 0045 H—CHO) et 6 cm³ d'acide formique N/20 (0 gr. 0138 H—COOH). Sur ces données, on réalise, dans des ERLÉNMEYER de 100 cm³, six essais analogues au suivant, supposés provenir de l'oxydation de 3 cm³ de mannitol N/40, le dosage arsenical ayant été effectué comme pages 78-79 :

Solution de periodate de sodium M/40		20 cm ³
» d'acide sulfurique à 20 pour 100 en		
volume		2 cm ³
» environ N/10 de formol		1 cm ³ 50
» » N/20 d'acide formique		6 cm ³
» de soude à 30 pour 100 q. s. pour neutra-		
liser l'acidité		1 cm ³ 90

Après refroidissement dans un courant d'eau, verser :

Solution décimormale d'acide arsénieux		15 cm ³
» d'iodure de potassium à 20 pour 100	...	1 cm ³

Au bout de 5 minutes de contact, on titre l'acide arsénieux en excès au moyen de la solution décimormale d'iode. On cons titue à ce moment deux témoins avec :

Solution environ N/10 de formol		1 cm ³ 50
Eau distillée, q. s. pour obtenir un volume total		
égal à celui des essais, soit		51 cm ³ 50

Comme 1 cm³ de solution environ N/10 de formol correspond à 0 gr. 0029 H — CHO (voir page 70), 1 cm³ 50 représentera 0 gr. 0043 H—CHO. Le précipité formé avec le dimédon devra peser, par suite, 0 gr. 0427, nécessitant, pour sa formation, 0 gr. 087 de dimédon, contenu dans 22 cm³ de solution à 0 gr. 40 pour 100 qu'on ajoute aux six essais et aux deux témoins. La précipitation s'effectue en 2 ou 3 minutes et se produit plus vite dans les essais que dans les témoins. On laisse en repos pendant 22 heures. Au bout de ce temps, les précipités se sont rassemblés en surface, dans le cas des essais, et en profondeur, dans le cas des témoins. Macroscopiquement, ils paraissent de même importance dans tous les récipients. On les recueille sur de petits creusets de Gooch séchés et tarés, on lave à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne libère plus d'iode par addition d'iodure de potassium et d'acide sulfurique (iodate). A ce moment, on porte à l'étuve à 105-110°, jusqu'à poids constant, soit 4 heures à 4 heures 30. Les précipités obtenus pèsent respectivement :

0 gr. 0429, 0 gr. 0429, 0 gr. 0431, 0 gr. 0429, 0 gr. 0423 pour les essais,

0 gr. 0439, 0 gr. 0427 pour les deux témoins,
le poids théorique étant de 0 gr. 0427.

Tous les résultats obtenus étant en concordance parfaite avec le résultat théorique, il en résulte que le dosage du formol par le dimédon, dans le milieu considéré, demeure d'une grande exactitude. Par suite, les différences observées dans le cas du mannitol lui-même ne doivent pas être imputées à la méthode de dosage.

Conclusions. — *Le dosage du formol par le dimédon, en solution aqueuse, pure et neutre, est très exact. Par contre, si l'on opère en présence d'un grand excès de bicarbonate de soude, il y a empêchement à la formation du produit de condensation. Mais, le procédé retrouve sa précision primitive si l'on ne fait intervenir qu'une faible quantité de bicarbonate de soude de l'ordre de celle apportée par le dosage arsenical. Si l'on opère sur un milieu reproduisant fidèlement le produit final du dosage arsenical d'un polyalcool, le dosage du formol par le dimédon conserve son exactitude, tandis que si l'on fait intervenir non plus les produits d'oxydation d'un polyalcool (mannitol), mais ce polyalcool lui-même, comme nous le faisons plus loin, on observe un déficit en formol, fait que nous confirmerons dans la troisième partie de ce travail.*

Ces considérations nous permettent d'indiquer une technique de dosage du formol par le dimédon sur le produit résiduel du dosage arsenical. Son emploi est également valable, comme on le verra plus loin à propos du mannitol, page 125, pour des solutions concentrées de periodate et de mannitol. On voudra bien se reporter, pour l'exposé de cette technique, au chapitre 3, pages 82-83.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS DU CHAPITRE II.

Ayant établi dans un premier chapitre deux procédés de dosage et d'élimination de l'acide periodique soit au moyen du carbonate de manganèse, soit au moyen de l'acide arsénieux, nous avons pu, dans la première partie du second chapitre, donner une technique de dosage de la somme formol + acide formique provenant de l'oxydation des polyalcools par l'acide periodique, en réduisant ce dernier par le carbonate de manganèse à l'état d'acide iodique et dosant les corps réducteurs man-ganimétriquement.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons indiqué deux procédés de dosage mercurimétrique du formol sur le produit de l'action de l'acide periodique sur le carbonate de manganèse ou l'acide arsénieux. Enfin, l'emploi du dimédon nous a permis de doser le formol d'une façon plus sensible et plus spécifique sur le produit du dosage arsenical de l'acide periodique.

La différence entre la somme formol + acide formique et le formol seul donnant l'acide formique, d'une part, l'emploi de l'acide arsénieux ou du mélange acide sulfurique-iodure, d'autre part, donnant l'acide periodique, nous avons tous les éléments nécessaires à l'étude de la réaction de MALAPRADE. Nous avons cru intéressant de grouper, dans un troisième chapitre, les techniques que nous venons de mettre au point, sous la forme exacte où nous les avons utilisées pour l'étude de la réaction de MALAPRADE.

CHAPITRE III

Techniques de dosage de l'acide periodique, du formol et de l'acide formique, après action d'un excès d'acide periodique sur un polyalcool.

On suppose une solution acide d'acide periodique en excès ayant agi sur un polyalcool et contenant de l'acide iodique, du formol et de l'acide formique.

Il s'agit de doser :

l'acide periodique disparu,

le formol,

l'acide formique.

1^{re} PHASE. — DOSAGE DE L'ACIDE PERIODIQUE

L'acide periodique peut être titré par la méthode classique à l'acide iodhydrique, ou par l'un des deux procédés que nous avons établis, utilisant l'acide arsénieux ou le carbonate de manganèse. Nous nous bornerons au premier (acide iodhydrique) et au second (acide arsénieux).

On commence donc par préparer une quantité suffisante du mélange à étudier. Pour cela, dans un flacon bouchant à l'émeri, dont on enduit très légèrement le bouchon de vaseline, introduire successivement, en agitant après chaque addition :

Solution de periodate trisodique M/40 (formule
page 15) 20 cm³

Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en vo-
lume 2 cm³

Solution de polyalcool volume à calculer sus-
ceptible d'être totalement oxydé par IO⁴H.

Eau distillée q. v.

Multiplier le volume de chaque réactif par un coefficient approprié pour avoir un volume de solution suffisant pour effectuer la totalité des essais.

Réaliser, d'autre part, un mélange témoin, pouvant servir au dosage de l'acide periodique, en remplaçant la solution de polyalcool du liquide précédent, par un égal volume d'eau.

Abandonner les deux solutions à la température ambiante un temps égal à la durée d'oxydation du polyalcool considéré.

La réaction étant achevée, prélever un volume de chacun des deux mélanges égal au volume partiel ci-dessus. Procéder alors au dosage de l'acide periodique restant par la méthode classique utilisée par MALAPRADE et par le procédé à l'acide arsénieux.

MÉTHODE A L'ACIDE SULFURIQUE-IODURE (1).

Technique. — Ajouter à l'essai précédent et au témoin correspondant un excès de solution d'iodure de potassium à 20 pour 100 et titrer, dans les deux cas, l'iode libéré à l'hyposulfite de sodium décinormal. La différence entre les deux lectures d'hyposulfite indiquera la quantité d'acide periodique réduit. Un raisonnement analogue à celui qu'on fera pour l'acide arsénieux pages 79-80, conduit à la même formule qui indique le nombre de molécules d'acide periodique réduit ou d'atomes d'oxygène fixés par une molécule de polyalcool. Comme le fait remarquer MALAPRADE (31), il est évident que ce calcul n'est exact que si l'acide periodique est en excès par rapport au polyalcool, c'est-à-dire que la seconde lecture à l'hyposulfite doit être supérieure aux $3/4$ de la première.

Il faut éviter, dans ce dosage, un trop grand excès d'acide sulfurique qui risquerait de décomposer l'hyposulfite avec libération de soufre. L'iodure de potassium doit intervenir en quantité suffisante pour libérer totalement l'iode et permettre ensuite sa dissolution. Il est bon d'ailleurs, de calculer, d'après l'équation de la réaction, les quantités minima d'iodure et d'acide à employer.

MÉTHODE A L'ACIDE ARSÉNIEUX (2).

Solutions nécessaires. — Solution décimale d'acide arsénieux bicarbonaté (voir page 16.)

(1) Voyez pages 8 et 92.

(2) Voyez pages 11 à 22.

Solution décinormale d'iode,

— de periodate trisodique M/40 (voir page 15),

— de soude à 30 pour 100 (pure, type Congrès), en volume,

Solution d'iodure de potassium à 20 pour 100.

Mode opératoire. — Saturer l'acidité du mélange contenant le polyalcoool et du témoin correspondant, par addition d'un volume de solution de soude à 30 pour 100 préalablement déterminé sur un témoin, en ayant soin de refroidir dans l'eau glacée et d'ajouter la solution alcaline goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée en vingtièmes de cm^3 , en agitant, pour prévenir l'échauffement des mélanges et la volatilisation du formol (1).

Porter ensuite 5 à 10 minutes dans l'eau courante. Verser alors :

Solution décinormale d'acide arsénieux 15 cm^3

» d'iodure de potassium à 20 pour 100 1 cm^3

Au bout de cinq minutes de contact, titrer l'acide arsénieux en excès au moyen de la solution décinormale d'iode, sans addition d'empois d'amidon. Conserver le produit de ces dosages.

Calcul. — La différence entre les deux lectures à l'iode donnera la quantité d'acide periodique réduit. Il est facile d'en tirer la quantité de polyalcoool oxydée, les coefficients de la réaction ayant été déterminés par MALAPRADE pour les polyalcools de C^2 à C^6 et étendus par nous à d'autres composés organiques, comme nous l'exposerons dans la dernière partie de ce travail.

Les coefficients d'une réaction donnée se déduisent du nombre de molécules d'acide periodique réduites par une molécule du polyalcoool considéré ou du nombre d'atomes d'oxygène consommé, calculés comme suit :

Désignons par v la diminution de lecture $n' - n$, à l'iode décinormal, correspondant au volume d'acide periodique consommé par l'oxydation du polyalcoool ;

V le volume de solution de polyalcoool intervenu ;

p le poids de polyalcoool contenu dans 1.000 cm^3 de solution ;

M le poids moléculaire du polyalcoool étudié.

(1) Seulement dans le cas où l'on veut doser le formol.

Si v indique la diminution de lecture à l'iode, pour un volume V de solution de polyalcool, pour 1.000 cm^3 de solution, la diminution de lecture à l'iode sera de :

$$\frac{v \times 1.000 \text{ cm}^3}{V} \text{ I N/10,}$$

correspondant à p grammes de polyalcool.

Pour une molécule M de polyalcool, la diminution de lecture à l'iode sera de :

$$\frac{v \times 1.000 \times M}{V \times p} \text{ cm}^3 \text{ I N/10,}$$

ou

$$\frac{1 \times v \times 1.000 \times M}{10.000 \times V \times p} \text{ atomes d'iode.}$$

Or, la réduction de $1 \text{ IO}^4\text{H}$ en $1 \text{ IO}^3\text{H}$ (correspondant à la perte de 1 atome d'oxygène, d'après l'équation fondamentale de MALAPRADE (indiquée page 7) a pour conséquence une diminution de lecture en solution décinormale d'acide arsénieux de $1/2 \text{ As}^2\text{O}^3$ (équation (1) page 12) correspondant à 2 atomes d'iode (équation (3) page 12). Par suite, le nombre de molécules d'acide periodique réduit, ou d'atomes d'oxygène fixés sur le réducteur, est de :

$$\frac{1 \times 1 \times v \times 1.000 \times M}{2 \times 10.000 \times V \times p}$$

ou

$$\frac{v \times M}{20 \times V \times p}$$

formule identique à celle du dosage par la méthode de MALAPRADE.

D'une façon générale, la méthode à l'acide arsénieux donne des résultats légèrement moins élevés que ceux de la méthode de MALAPRADE. La technique précédente s'applique également à des solutions relativement concentrées de polyalcools et de periodate (voir pages 137-178).

2° PHASE. — DOSAGE DU FORMOL

Nous pouvons doser le formol mercurimétriquement sur le produit de l'action de l'acide periodique sur le carbonate de manganèse. Cependant, nous donnerons la préférence au

même procédé, appliqué au produit de l'action de l'acide periodique sur l'acide arsénieux qui permet également l'emploi du dimédon.

DOSAGE MERCURIMÉTRIQUE.

Solutions nécessaires. — Suspension de sulfate de baryum précipité à 20 pour 100.

Solution mercurielle concentrée (voir page 105).

Lessive de soude à 30 gr. pour 100 en volume (pure, type Congrès).

Solution décimormale d'iode.

Solution décimormale d'hyposulfite de sodium.

Mode opératoire. — 1°) *Réduction.* — Ajouter à l'essai et au témoin provenant du dosage arsenical :

Suspension de sulfate de baryum précipité à 20 pour 100	2 cm ³
Solution mercurielle concentrée	7 cm ³ 5
Lessive de soude pure à 30 gr. pour 100 cm ³ de solution	10 cm ³

Laisser en contact à froid pendant une heure, en ayant soin de maintenir les flacons convenablement bouchés.

2°) *Elimination de l'iodate.* — Décanter sur filtre poreux en verre d'Iéna 1G4, monté sur fiole de KITASATO. Faire écouler l'eau-mère en s'aidant de la trompe à eau, rincer le flacon réactionnel à l'eau distillée employée par petites quantités, autant de fois qu'il est nécessaire, pour entraîner la totalité du précipité sur le filtre. N'ajouter du liquide neuf, que lorsque le précédent s'est écoulé. Eviter le tassement du précipité en diminuant, ou supprimant même totalement la pression quand le liquide surnageant est presque entièrement écoulé. A chaque addition d'eau, remettre autant que possible le précipité en suspension en agitant. Cesser les lavages quand le liquide écoulé ne contient plus d'iodate : il ne doit plus donner lieu alors, à une libération d'iode, par addition de mélange d'acide sulfurique et d'iodure. Rejeter le liquide de lavage, rincer la fiole de KITASATO et y adapter de nouveau le filtre en verre poreux.

3°) *Dissolution du précipité mercuriel.* — Traiter le précipité par un excès de solution décimormale d'iode, calculé d'après

la quantité de formol escomptée, suffisant pour dissoudre la totalité du mercure ; en général, on fait intervenir 10 cm³. Laisser en contact dix minutes environ, sans intervention du vide et en agitant de temps à autre. On fait ensuite écouler *très lentement* la solution d'iode. Finalement, on lave avec soin à l'eau distillée, jusqu'à ce que celle-ci s'écoule incolore. On obtient ainsi une dissolution complète du mercure, et le filtre ne contient plus qu'un résidu blanc de sulfate de baryum (1).

4°) *Dosage*. — On enlève le filtre et l'on titre l'iode en excès au moyen de la solution décimormale d'hyposulfite de sodium.

Soit n le nombre de cm² d'hyposulfite versé dans chaque essai et N celui versé dans le témoin. $N - n$ représentera le volume de solution décimormale d'iode consommé par le précipité mercuriel. Le poids de formol contenu dans la prise d'essai sera de :

$$0 \text{ gr. } 0015 \times (N - n).$$

Rapporter à un litre de solution de polyalcool au titre employé, puis à une molécule. Si l'on veut connaître le nombre de molécules de formol produites par une molécule-gramme du polyalcool considéré, diviser par 30 le poids en grammes de formol obtenu.

Remarque. — Avant de séparer le précipité mercuriel, on vérifie que le liquide surnageant ne précipite plus par addition de solution mercurielle.

DOSAGE AU DIMÉDON (2)

Solution nécessaire. — Solution aqueuse de dimédon à 0,40 pour 100 (voir page 70).

(1) Comme nous l'a indiqué M. FLEURY, on peut également détacher le précipité à l'aide d'un jet de pissette et le faire ainsi passer dans un récipient contenant les 10 cm³ d'iode. Dans ce dernier cas, il est bon d'utiliser le tour de main suivant : avant de recueillir le précipité sur le filtre poreux, y verser quelques centimètres cubes de la suspension de sulfate de baryum, afin de recouvrir la surface filtrante d'une couche de 1 à 2 millimètres d'épaisseur. Recueillir ensuite le précipité et le laver comme plus haut. Cette précaution empêche le précipité de se fixer partiellement dans la rainure circulaire qui est à la limite de la plaque poreuse et de la paroi verticale, les particules ainsi fixées se détachant très difficilement. On peut alors, sans difficulté, faire passer quantitativement à l'aide d'un jet de pissette le précipité de la surface du filtre dans la solution d'iode.

(2) Voyez pages 67 à 76.

Mode opératoire. — Au produit du dosage arsenical, ajouter un excès de dimédon (en solution aqueuse à 0,40 pour 100) égal à 20 fois le poids du formol escompté. Boucher soigneusement. La précipitation s'effectue rapidement (quelques minutes).

Laisser en contact à *froid* au moins pendant six heures, en agitant doucement de temps en temps.

Recueillir le précipité cristallin formé sur un petit creuset de Gooch muni d'une double rondelle de papier filtre, l'ensemble ayant été préalablement desséché à l'étuve à 110°-115° et taré, puis monté sur une fiole de Kitasato reliée à la trompe à eau. Laver à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide de lavage ne contienne plus d'iodate. Sécher à l'étuve à 110°-115° jusqu'à poids constant, soit pendant 3 à 4 heures.

Désignons par P le poids du précipité ; le poids correspondant de formol *p* sera de :

$$p = \frac{30 \times P}{292}$$

Rapporter à une molécule de polyalcool.

Remarque. — Le précipité obtenu doit fondre à + 188°-189°.

3° PHASE. — DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE

Rappelons que le dosage direct de l'acide formique nous a paru impossible. Nous doserons donc le bloc formol + acide formique d'après les considérations développées au chapitre 2, pages 42 à 64 (1). Connaissant le formol, d'autre part, on en déduira l'acide formique par différence.

Matériel nécessaire. — Centrifugeuse électrique.

8 tubes à centrifuger de 40 cm³, dont 4 au moins en Pyrex, lavés au mélange sulfo-chromique.

4 vases à précipitation chaude de 40 cm³ très propres.

4 tubes de verre rodés de 30-35 cm., montés sur un bouchon percé d'un trou central et pouvant s'adapter sur les tubes à centrifuger en Pyrex.

Solutions nécessaires. — Solution du polyalcool étudié conservée sous toluène.

Solution neutralisée de periodate trisodique M/40 (voir page 15).

(1) Plus particulièrement pages 62 à 64.

Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.

Solution de carbonate de sodium hydraté à 286 pour 1000 cm^3 .

Solution de sulfate de manganèse à 1 pour 100 cm^3 en SO^4Mn anhydre.

Solution décimale de permanganate de potassium.

Solution de sulfate de sodium à 5 pour 100 cm^3 .

Solution d'iodure de potassium à 20 pour 100 cm^3 .

Solution décimale d'hyposulfite de sodium.

Mode opératoire. — Essais préliminaires. — On commence par calculer la quantité de polyalcool à mettre en œuvre, susceptible d'être oxydée totalement par 10 cm^3 de periodate M/40, au moyen des équations établies par MALAPRADE ou de celles que nous indiquerons plus loin. La moitié du mélange préparé ci-dessus (voir page 77) répond à cette condition. Le témoin correspondant peut parfaitement être utilisé.

On peut opérer l'oxydation sur des solutions plus concentrées, mais la prise d'essai ne doit pas correspondre à plus de 10 cm^3 de periodate trisodique M/40 initialement.

Calculer, en second lieu, le volume de solution décimale de permanganate nécessaire pour oxyder, dans les conditions du dosage classique, les quantités de formol et d'acide formique escomptées (voir page 43). Ajouter du carbonate de sodium à raison de 0 cm^3 70 de solution à 286 pour 1000 pour 8 cm^3 de permanganate.

Pour procéder à la neutralisation de l'excès de carbonate de sodium on effectue l'essai suivant :

A 18 cm^3 de mélange témoin évolué un temps égal au mélange à doser, ajouter 8 cm^3 de carbonate de sodium à 286 pour 1000 et 4 cm^3 de sulfate de manganèse à 1 pour 100 ; centrifuger, prélever 20 cm^3 de liquide surnageant et ajouter la quantité de carbonate de sodium calculée (par exemple 0 cm^3 70), sans permanganate. Titrer alors le carbonate de sodium en excès à l'ébullition, en présence de phénolphthaléine, au moyen de l'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume : c'est le volume trouvé qu'on ajoutera une fois pour toutes aux essais d'une même série.

On emploie ensuite le sulfate de manganèse à raison de 0 gr. 05 pour 10 cm^3 de permanganate.

Les facteurs précédents étant seuls susceptibles de modifications, en tenir compte, s'il y a lieu, et procéder comme suit :

Dosage. — a) *Oxydation du polyalcool.* — Dans un flacon bouchant à l'émeri, et choisi d'un volume tel qu'il soit rempli aussi exactement que possible, introduire les volumes de solutions suivants, en quantités proportionnelles à celles indiquées :

Solution de periodate trisodique M/40	10 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	1 cm ³
Solution aqueuse de polyalcool	volume à calculer,
par exemple 1 cm ³ 50 mannitol M/40.	

Eau distillée q. s. pour	18 cm ³ (1)
--------------------------------	------------------------

Réaliser un témoin dans lequel on remplace le polyalcool par un égal volume d'eau distillée. Abandonner à l'oxydation un temps convenable.

b) *Elimination de l'acide periodique en excès.* — Prélever 18 cm³ de chacun des mélanges et ajouter, dans l'ordre :

Solution de carbonate de sodium hydraté à 286 pour 1000	8 cm ³
Solution de sulfate de manganèse à 1 pour 100 en SO ⁴ Mn anhydre	4 cm ³

Cette opération est effectuée dans quatre tubes de centrifugeuse (trois essais et un témoin) de même poids deux à deux, convenablement nettoyés par immersion de 24 heures dans le mélange sulfo-chromique, puis soigneusement rincés à l'eau distillée.

Mélanger par *agitation*, d'un mouvement giratoire, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité formé soit incolore ; ce résultat s'obtient en dix minutes environ. Centrifuger pendant trois minutes. Décanter les liquides surnageants incolores dans de petits vases à précipitation chaude de 40 cm³, très propres, et prélever 20 cm³ de solution correspondant aux 2/3 de la prise d'essai. Introduire chaque prélèvement dans des tubes de centrifugeuse en *Pyrex*, parfaitement propres.

c) *Oxydation permanganique du bloc formol + acide formique.* — Vérifier, au préalable, sur les résidus des prélèvements, qu'il ne subsiste pas, dans les liqueurs, un excès de sel de protoxyde de manganèse, par addition de quelques gouttes de solution de carbonate de sodium qui ne doit donner lieu à

(1) Le mélange et le témoin de la page 77, dilués au 1/2 conviennent également.

aucun précipité, non plus que l'addition de permanganate en second lieu. Si, au contraire il se formait un précipité, il faudrait augmenter la quantité de carbonate de sodium primitive.

Ajouter alors dans chaque tube :

Solution de carbonate de sodium hydraté à 286	
pour 1000	0 cm ³ 70
Solution de permanganate de potassium décinor-	
male	8 cm ³

pour l'exemple choisi. Adapter sur chacun des tubes à centrifuger un tube de verre de 30-35 cm., monté sur un bouchon percé d'un trou central (1).

Mélanger en évitant absolument le contact du liquide et du bouchon qui doivent être séparés par un certain intervalle. Immerger les tubes à centrifuger pendant 20 minutes exactement dans un bain-marie bouillant, de façon que le niveau du liquide extérieur dépasse largement le niveau du liquide intérieur, pour empêcher toute condensation d'eau à l'intérieur des tubes.

d) *Neutralisation de l'excès de carbonate de sodium par l'acide sulfurique.* — Dans chacun des tubes encore chauds, ajouter, au sortir du bain-marie, un volume d'acide sulfurique à 20 pour 100 déterminé comme il a été dit et correspondant exactement à l'excès de carbonate de sodium. Un faible excès de carbonate de sodium est préférable à un excès d'acide qui empêcherait la précipitation complète des oxydes de manganèse.

e) *Isolement du permanganate en excès et élimination de l'acide iodique.* — Ajouter dans chaque tube 4 cm³ de solution de sulfate de manganèse à 1 pour 100 en SO⁴Mn anhydre. Au cas où la décoloration du permanganate serait incomplète, il faudrait augmenter, et cela sans inconvénient, la dose de sulfate de manganèse. Après dix minutes de contact environ, isoler le précipité par centrifugation, opérer à vitesse progressive et modérée, afin d'obtenir un précipité tassé. Décanter le liquide surnageant, en ayant soin, ensuite, de laisser égoutter les tubes renversés, pendant 2 ou 3 minutes, sur une double épaisseur de papier filtre.

(1) Il serait plus commode de faire construire des tubes à centrifuger en Pyrex, à cols rodés, pouvant s'obturer à l'aide d'un bouchon creux supportant un tube de verre soudé en son centre.

Procéder alors au lavage du précipité par addition de solution de sulfate de sodium à 5 pour 100 contenue dans une pissette de Salet ; en remplir sensiblement les tubes, en prenant soin de mettre le précipité en suspension au moyen d'un agitateur en verre que l'on rince soigneusement après usage, à l'aide de la solution de sulfate de sodium, pour enlever les parcelles d'oxyde adhérentes. Joindre ce liquide de lavage au précédent. Centrifuger de nouveau trois minutes, décantier et égoutter comme précédemment. Effectuer, au total, trois lavages identiques. Dans ces conditions l'iodate est éliminé en totalité.

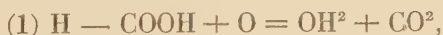
f) *Dosage de l'oxyde de manganèse correspondant au permanganate non réduit.* — Ajouter au précipité dans chaque tube de 1 cm³ à 2 cm³ de solution d'iodure de potassium à 20 pour 100 et 0 cm³ 20 à 0 cm³ 30 de solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume. Agiter jusqu'à dissolution complète du précipité, en promenant le liquide sur les parois du tube. Enfin, titrer l'iode libéré au moyen de la solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

La différence $v' - v = n$ cm³, entre le volume v' de solution versé dans le témoin et le volume v de solution versé dans chaque essai, indique la quantité de permanganate N/10 réduite qui, si la réaction de MALAPRADE est complète, doit correspondre au chiffre théorique facile à calculer.

Le volume N de permanganate consommé par les produits d'oxydation de 1 cm³ 5 de mannitol M/40 (dans l'exemple

$$\text{choisi}) = \frac{3n}{2}.$$

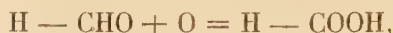
Calcul. — Les équations ci-dessous :



montrent que 1 cm³ de MnO⁴K N/10 (c'est-à-dire N/20 en oxygène) correspond à 1 cm³ de solution d'acide formique (P. M. = 46) du titre N/20, soit 0 gr. 0023, et à 0 cm³ 5 de solution d'aldéhyde formique (P. M. = 30) au même titre N/20, soit 0 gr., 00075.

Pour connaître la quantité d'acide formique formée, il faut déduire de N le volume revenant au formol, calculé d'après le dosage iodométrique.

Or, l'équation du dosage iodométrique



montre que 1 cm³ d'iode N/10 consommé correspond à 1 cm³ d'une solution de formol N/20. Autrement dit, une même quantité de formol dosée par manganimétrie consomme un volume de permanganate N/10 double du volume d'iode N/10 consommé en iodométrie.

Si, dans l'exemple choisi, on connaît le volume V d'iode consommé, dans le dosage du formol, par 1 cm³ 5 de mannitol M/40, le volume de permanganate consommé, si la solution ne contenait que du formol, devrait être 2 V.

Le volume F de permanganate consommé par l'acide formique est donc :

$$F = N - 2V$$

F donne la quantité d'acide formique en cm³ de solution N/20 ; donc, l'acide formique contenu dans la prise d'essai est :

$$(N - 2V) \times 0 \text{ gr.}, 0023.$$

Remarque. — Si $N = 2V$, c'est que le milieu ne contient que du formol.

DEUXIÈME PARTIE

Matières premières utilisées

Parmi les produits utilisés au cours de ce travail deux seulement ont nécessité des recherches spéciales :

1° l'acide periodique ;

2° l'inositol.

Nous les étudierons donc successivement.

Acide periodique

L'acide periodique a été découvert par AMMERMULLER et MAGNUS en 1833 (3).

Son anhydride I^2O^7 est susceptible de se combiner avec l'eau pour fournir différents hydrates dont les formules, déduites de la composition de leurs sels sont les suivantes (37) :

IO^6H^5 ou $I^2O^7.5OH^2$ acide paraperiodique ou anhydroperiodique ;

IO^6H^3 ou $I^2O^7.3OH^2$ acide mésoperiodique ou dihydroperiodique ;

$I^2O^9H^4$ ou $I^2O^7.2OH^2$ acide dimésoperiodique ou pentahydroperiodique ;

IO^4H ou $I^2O^7.OH^2$ acide métaperiodique ou trihydroperiodique,

si l'on considère les différents hydrates periodiques comme des produits de déshydratation ou de condensation de $I(OH)^7$. Ils passent facilement de l'un à l'autre et se comportent comme des agents d'oxydation.

Nous avons toujours utilisé l'acide periodique sous forme de solution et non à l'état cristallisé. Deux procédés nous ont permis de préparer ces solutions :

1°) Par action de l'acide sulfurique sur une periodate de sodium (solution renfermant du sulfate de sodium) ;

2°) Par double décomposition entre un periodate de baryum et l'acide sulfurique (solution pure).

Par conséquent, nous avons eu deux corps à préparer :

periodate de sodium,

periodate de baryum,

dont nous allons indiquer successivement le mode de préparation et la composition.

a) Periodate de sodium

Nous utiliserons, pour la préparation du periodate de sodium, un procédé inspiré à la fois de ROQUES et GERNGROSS (44) (action de l'hypochlorite de sodium sur l'iodure de sodium en présence de soude) et de KAMMERER (brome) (27), procédé qui nous été indiqué par M. FLEURY (observation inédite).

Préparation du periodate de sodium basique $\text{IO}^{\circ}\text{Na}^3\text{H}^2$ par oxydation de l'iodure de sodium en milieu alcalin par l'hypobromite de sodium. — Dans un ballon introduire successivement :

Iodure de sodium pur et sec 50 grammes

Lessive de soude diluée 2000 cm^3 .

Cette lessive diluée est obtenue en mélangeant :

Lessive de soude à 36° B, D = 1,332 660 cm^3

Eau distillée q. s. pour 2000 cm^3

Après dissolution de l'iodure, ajouter goutte à goutte, au moyen d'une burette de MOHR, et en agitant sans cesse :

Brome pur 80 cm^3 .

On obtient un liquide jaune d'or qui reste limpide. On porte *de suite* au bain-marie (1) qu'on chauffe peu à peu, et l'on maintient bouillant pendant 4 heures. Il se forme à chaud un très abondant précipité lourd, cristallin, composé de petites aiguilles blanches, brillantes.

Recueillir sur un filtre de BUCHNER, en décantant d'abord les eaux-mères, puis le précipité. Essorer à fond. Laver ensuite en utilisant 200 cm^3 . d'eau en quatre fois qu'on répartit uni-

(1) Pour éviter la destruction partielle de l'hypobromite de sodium, au détriment du rendement. Notons cependant que le liquide demeure coloré en jaune après 3 jours et chauffage au bain-marie. Si on laisse en repos à froid, pendant 24 heures, il se forme parfois de superbes cristaux aiguillés, blancs, groupés en rosaces, paraissant constitués par de l'hexabromure de benzène provenant des impuretés organiques du brome et communiquant au liquide à chaud une odeur térébenthinée.

formément, goutte à goutte, sur le précipité. Après chaque addition de liquide, la trompe étant arrêtée, on laisse la masse s'imprégner pendant 1/2 heure à 1 h. On filtre ensuite très lentement, puis on essore à fond. A la fin, l'eau qui s'écoule ne doit plus renfermer de bromure de sodium, ni d'iodate ; elle ne doit pas être opalescente (matières organiques insolubles).

Séparer le gâteau cristallin du BUCHNER et l'étaler sur plusieurs épaisseurs de papier filtre en brisant les grumeaux. Sécher à l'air et enfermer en flacon bien sec.

Rendement. — Le vingtième des doses indiquées ont fourni à M. FLEURY 4 gr., 50 de produit ; la moitié de ces mêmes doses nous ont donné, pour deux opérations différentes, 41 gr., 13 et 48 gr., 56 de periodate ; enfin, les quantités portées page 90 nous ont procuré pour deux préparations diverses 76 gr., 200 et 96 gr., 800 de produit. Les rendements les plus élevés correspondent à l'utilisation immédiate de l'hypobromite et à une dessiccation moins poussée.

Aspect. — Agglomération de fins cristaux blancs, soyeux, inodores.

ANALYSE

Un periodate de sodium est suffisamment défini à l'aide des déterminations suivantes :

- a) Caractères analytiques.
- b) Dosage de l'eau.
- c) Dosage de l'acide periodique par titrage de l'iode libérable sous l'influence de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique.
- d) Dosage de l'acide periodique par l'acide arsénieux.
- e) Dosage de l'iode.
- f) Dosage du sodium.
- g) Dosage de l'oxygène, par différence.

Nous allons indiquer succinctement la méthode généralement suivie au cours de nos essais.

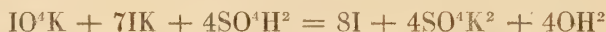
a) *Détection et détermination des periodates.* — D'après J. W. MELLOR : (32)

« Les periodates se comportent comme des agents oxydants, « de même que les iodates. Ils sont habituellement peu solubles dans l'eau, et rapidement solubles dans l'acide azotique

« dilué. Lorsqu'on additionne les solutions de periodate de
« sodium de sels de baryum, strontium, calcium, plomb et
« argent, on obtient des précipités de dimésoperiodates, et
« la liqueur mère a une réaction acide ; le sel d'argent est
« jaune pâle, les autres blancs. Le précipité d'argent devient
« rouge foncé quand on le fait bouillir avec de l'eau ; le pré-
« cipité récent est très soluble dans l'ammoniaque, le préci-
« pité rouge foncé, peu soluble. L'acide tannique précipite
« un periodate des solutions d'acide periodique, mais non
« d'acide iodique. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque
« ou la lessive de soude, et la solution devient rouge foncé
« par exposition à l'air ». Les periodates oxydent certains dé-
rivés polyhydroxylés (voir 3^e partie), le carbonate de manga-
nèse et l'acide arsénieux.

b) *Détermination de la perte de poids à + 100°.* — On opère sur une prise d'essai voisine de 1 gramme, dans un flacon à tare et jusqu'à poids constant.

c) *Dosage de l'acide periodique par titrage de l'iode libérable sous l'influence de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique.* — Le principe de ce dosage est déjà connu. Rappelons cependant que si l'on ajoute à une solution d'acide periodique ou de periodate, un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique *exempts d'oxydants*, puis un excès d'iodure de potassium, il y a libération de 8 atomes d'iode par molécule d'acide periodique ou de periodate selon :



On titre l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite. Le huitième de l'iode trouvé revient au periodate et 1000 cm³ S²O³Na² N/10 correspondent à $\frac{191 \text{ gr. } 93}{80}$ ou 2 gr., 399 IO⁴H.

On calcule la prise d'essai d'après l'équation ci-dessus, de façon à libérer 10 à 20 cm³ d'iode décinormal, soit 0 gr., 03675 à 0 gr., 0735 de notre periodate. On dissout dans l'acide sulfurique normal, en comptant 3000 cm³ d'acide par molécule de periodate. Il est bon également de calculer les quantités minima d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume et d'iodure de potassium à 20 pour 100 à faire intervenir. On les ajoute en léger excès.

d) *Dosage de l'acide periodique par l'acide arsénieux.* — On pèse une prise d'essai voisine de dix centigrammes. On la

dissout dans l'acide sulfurique normal, en comptant 3000 cm³ SO⁴H² N par molécule de periodate. On dilue, puis on effectue le dosage d'après la technique indiquée ci-dessus page 21, sans neutraliser par la soude, puisque le liquide sur lequel on opère est théoriquement neutre. On ajoute 15 cm³ d'acide arsénieux décimal, puis 1 cm³ d'iodure de potassium à 20 pour 100. Après 5 minutes de contact, on dose l'acide arsénieux en excès au moyen de l'iode décimal.

Comparaison de ces deux derniers dosages. — Cette comparaison offre un intérêt au point de vue de la détermination de la présence d'iodate dans le produit essayé. En effet, l'acide periodique oxyde l'acide arsénieux, en milieu bicarbonaté contrairement à l'acide iodique. D'autre part, l'acide iodhydrique libère l'iode de l'acide iodique et de l'acide periodique. Par conséquent, s'il y a concordance entre les deux méthodes, le periodate analysé est exempt d'iodate. Au contraire, si l'on trouve un résultat par excès en appliquant la méthode classique, c'est que le produit examiné contient de l'iodate.

Or, on sait qu'à As²O³ correspondent 2 IO⁴H (page 12),

ou qu'à 197 gr., 92 As²O³ correspondent 2 IO⁴H,

ou encore, qu'à $\frac{197 \text{ gr. } 92}{4 \text{ gr. } 948} = 40$ litres ou 40.000 cm³.

As²O³ N/10 correspondent 2 IO⁴H.

Par suite, à 20.000 cm³ As²O³ N/10 correspond 1 molécule-gramme d'IO⁴H.

D'autre part, d'après l'équation du dosage classique (page 92), on sait qu'une libération de 8 atomes d'iode correspond à la mise en œuvre de 1 molécule IO⁴H.

Donc, à 80.000 cm³ I N/10 correspond 1 molécule IO⁴H. Par conséquent :

La mise en œuvre d'une molécule-gramme d'acide periodique correspond à l'oxydation de 20.000 cm³ d'acide arsénieux décimal, ou à la libération de 80.000 cm³ d'iode décimal, dans les conditions indiquées. C'est dire, par suite, que le quart du volume de solution décimale d'iode libéré par l'acide iodhydrique correspond au volume de solution d'acide arsénieux décimal consommé par une même quantité d'acide periodique.

Ainsi, pour une libération de 20 cm³ I N/10, on devra consommer 5 cm³ As²O³ N/10 pour une même quantité d'acide periodique ou de periodate.

Nous sommes parvenu à obtenir ce résultat après lavage convenable du periodate obtenu, dans les conditions indiquées. 10 centigrammes ont en effet donné lieu à une libération de 25 cm^3 80 d'iode décinormal sous l'influence de l'acide iodhydrique et à une consommation de 6 cm^3 45 d'acide arsénieux décinormal : ce dernier chiffre est exactement le quart du premier.

e) *Dosage de l'iode et du sodium. — Principe.* — Le sodium est dosé à l'état de sulfate de sodium et l'iode à l'état d'iodure de sodium par argentimétrie, après réduction. On utilise, dans ce but, les propriétés réductrices de l'hydrogène sulfuré ou de l'anhydride sulfureux qui ramènent le periodate de sodium à l'état d'iodure de sodium et de sulfate de sodium.

La réduction par l'anhydride sulfureux est beaucoup plus pratique que par l'hydrogène sulfuré, car il ne se forme pas de soufre libre. Sur le produit de la réduction, on exécute sans difficulté le dosage du sodium par évaporation, calcination et pesée du sulfate de sodium, et le dosage de l'acide iodhydrique par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD. On opère sur 0 gr. 70 de periodate de sodium.

Eléments dosés		Composition centésimale de l'		Composition centésimale théorique du		
		échantillon N° 1	échantillon N° 2	periodate trisodique $\text{IO}^5\text{Na}^3\text{H}^2 = 294$	periodate disodique $\text{IO}^5\text{Na}^2\text{H}^3 = 272$	iodate monosodique $\text{IO}^3\text{Na} = 198$
Iode	Déduit de l'iode libérable sous l'action de $\text{IK} + \text{SO}^4\text{H}^2$	43,718	43,760			
	Dosé par la méthode CHARPENTIER VOLHARD, après réduction par le gaz sulfureux	43,465	43,342	43,197	46,691	64,141
		43,496	43,070			
Sodium		22,490	23,302	23,469	16,911	11,016

A titre indicatif, nous donnons dans le tableau ci-dessus, le résultat de l'analyse d'un periodate trisodique (échantillon n° 1) effectuée comparativement avec celle d'un échantillon de periodate type (échantillon n° 2) qui nous a été obligeamment fourni par M. FLEURY. Ces deux produits, bien que très voisins de la composition théorique de $\text{IO}^6\text{Na}^3\text{H}^2$, renferment cependant un peu d'iodate comme le montre le dosage de l'iode totalement libérable qui fournit un chiffre en léger excès.

L'échantillon n° 1 contenait 5,31 pour 100 d'eau : les résultats sont rapportés au periodate desséché.

En suivant exactement la technique de préparation du periodate de sodium, nous avons pu obtenir un échantillon pur et exempt d'iodate (voir page 94), condition essentielle pour l'obtention du periodate de baryum pur destiné à la préparation de l'acide periodique pur.

b) Periodate de baryum.

Ce periodate est destiné à obtenir une solution pure d'acide periodique, par traitement avec la quantité théorique d'acide sulfurique et filtration.

Cette étude ayant été menée parallèlement à celle du periodate trisodique, matière première pour la préparation du sel de baryum correspondant, nos essais ont été effectués en premier lieu avec des produits contenant de l'iodate. Cette impureté, que nous retrouverons constamment, au cours de nos expériences, n'offre d'ailleurs aucun inconvénient, car elle n'influence pas les dosages arsenicaux et s'élimine facilement au cours de l'isolement de l'acide formique, ainsi qu'on le verra plus loin.

Nous avons exécuté un très grand nombre d'essais pour préparer, par double décomposition entre le periodate de sodium et le nitrate de baryum, un periodate de baryum de composition répondant au corps signalé dans la littérature, sans d'ailleurs y réussir. Cet échec, pas plus que la présence très difficile à éviter d'une petite quantité d'iodate, n'a aucune importance pour le but que nous nous proposons, c'est-à-dire d'obtenir facilement une solution d'acide periodique libre.

Voici, finalement, le mode opératoire que nous avons adopté :

Préparation. — On pèse, d'une part, 58 gr. 70 d'azotate de baryum pur pour analyse qu'on dissout, au bain-marie bouil-

lant, dans 880 cm³ d'eau distillée et, d'autre part, 44 gr. 10 de periodate trisodique exempt d'iodate (pages 90 et 94), qu'on dissout dans 300 cm³ d'acide azotique normal, à aussi basse température que possible, en agitant continuellement et divisant les grumeaux qui tendent à se former à l'aide d'un agitateur à bout aplati : il ne subsiste ainsi aucun résidu.

On verse la solution chaude de periodate de sodium dans la solution chaude d'azotate de baryum. On abandonne au refroidissement. Au bout de 24 heures, on obtient un notable précipité cristallin, généralement blanc, coloré en brun clair par endroits, réuni au fond du ballon. On sépare cette première fraction en décantant les eaux-mères qu'on abandonne de nouveau à la cristallisation en agitant de temps à autre : la cristallisation se produit nettement avec production de fins cristaux. Ces cristaux constituent la deuxième fraction.

1^{re} Fraction. — A l'aide de 100 cm³ d'eau distillée qu'on utilise en plusieurs fois, on fait passer quantitativement la première partie du dépôt R₁ dans une capsule de porcelaine de forme basse. On porte à l'ébullition soutenue pendant 5 minutes, en agitant *sans cesse* : on supprime ainsi totalement les soubresauts violents qui tendent à se produire. On observe alors la formation d'une mousse blanche, légère. Après trois lavages avec 100 cm³ d'eau bouillante, on décante le liquide qui entraîne la mousse et très peu de periodate pulvérulent, sur un filtre en deux épaisseurs. Puis, on lave à l'eau froide, à plusieurs reprises, le periodate et les parois de la capsule, pour éliminer le reste de la mousse, et on décante sur le filtre, sans entraîner le periodate plus dense qui reste au fond de la capsule. Finalement, on sèche cette première partie du précipité pendant 2 heures à + 100°. Son poids est de 11 gr. 17. Il se présente sous l'aspect d'un produit granuleux paraissant résulter de l'agglomération de cristaux en oursins (cristallisation lente), légèrement brunâtre, très dense (R₁). On y ajoute la petite quantité de produit (R'₁) entraînée sur le filtre. Le tout pèse 12 gr. 40.

2^e Fraction. — Au bout de 48 heures, les eaux-mères déjà décantées une fois et agitées fréquemment ont abandonné un nouveau résidu notable, dont la production a été amorcée grâce à quelques cristaux entraînés. Cette cristallisation troublée a donné lieu à la formation de fins cristaux blancs, non agglomérés. On procède à leur lavage, après décantation, exac-

tement comme pour R_1 . On remarque encore que la production de la mousse, ou plus exactement de la portion légère du précipité, nulle après le premier lavage, fait son apparition après le second, pour croître au cours du troisième, mais sans jamais atteindre autant d'importance que dans le cas de R_1 . Au cours de l'ébullition, il faut agiter constamment et réduire le chauffage pour supprimer les soubresauts qui tendent à se produire en raison de la ténuité plus grande du précipité.

On obtient donc, dans la capsule, une nouvelle fraction R_2 qu'on sèche 24 heures à $+ 39^\circ$ et qui, réunie à ce qui a été entraîné sur le filtre (R'_2), pèse alors 10 gr. 90. Elle se présente en cristaux blancs, séparés, non granuleux, très denses.

Les eaux-mères abandonnées pendant 48 heures ne donnent plus qu'un dépôt peu important (0 gr. 30 environ).

Au total, on a obtenu 24 gr. 20 de periodate. Le rendement est de 48 pour 100.

Nous indiquerons ultérieurement les résultats de l'analyse des différents échantillons séparés.

ANALYSE.

a) *Caractères d'identité.* — Voir page 91

b) *Détermination de la perte de poids à 100° .* — On opère sur une prise d'essai de 0 gr. 30 à 0 gr. 50 qu'on introduit dans un récipient à tare. On dessèche à 100° - 110° , jusqu'à poids constant, résultat obtenu au bout de 3 heures environ.

c) *Dosage de l'acide periodique.* — L'acide periodique est dosé comme dans le cas du periodate de sodium en observant une précaution supplémentaire qui est *essentielle* : c'est d'éliminer le baryum avant dosage. Il est nécessaire, pour obtenir ce résultat, sans risquer de laisser d'acide periodique dans le précipité de sulfate de baryum, de dissoudre d'abord la prise d'essai de periodate de baryum dans l'acide azotique normal et d'ajouter ensuite de l'acide sulfurique en quantité suffisante, pour précipiter tout le baryum. Ce précipité peut servir à doser le baryum. On peut, dans ce même but, réduire au préalable la solution nitrique par l'acide sulfureux.

Technique de dosage par les méthodes à l'iodure et à l'acide arsénieux sur une même prise d'essai, après élimination du baryum. — Dans un ballon jaugé de 100 cm³, introduire environ 0 gr. 40 de periodate de baryum exactement pesé. Dis-

soudre à froid dans 12 cm³ d'acide azotique normal. Ajouter 15 à 20 cm³ d'eau, puis 2 cm³ 20 d'acide sulfurique normal : le baryum précipite. On complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée et on filtre : 25 cm³ du filtrat correspondent à 0 gr. 10 de periodate.

Prélever alors, d'une part, 25 cm³ de filtrat. Ajouter 4 cm³ d'iodure de potassium à 20 pour 100 et titrer l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite de sodium : on n'observe plus alors de précipité à la fin du dosage, contrairement à ce que l'on constatait lorsque l'élimination du baryum était négligée.

D'autre part, prélever à nouveau 25 cm³ de filtrat. Alcaliniser par addition de bicarbonate de soude à saturation, ajouter 10 cm³ de solution décimormale d'acide arsénieux et 1 cm³ d'iodure de potassium à 20 pour 100. Agiter et laisser en contact pendant 5 minutes. Titrer l'acide arsénieux en excès au moyen de l'iode décimormal.

d) *Dosage du baryum et de l'iode. — Technique.* — Opérer sur une prise d'essai voisine de 0 gr. 216, de façon à obtenir environ 0 gr. 15 de sulfate de baryum. On l'introduit dans un vase à précipitation chaude en Pyrex de 50 cm³ avec l'acide azotique nécessaire à la solubilisation, sans excès. Chauffer doucement au bain-marie jusqu'à dissolution complète. Ajouter 20 cm³ d'eau distillée.

Dans la solution *chaude*, on fait passer un courant d'anhydride sulfureux qui libère de l'iode et précipite du sulfate de baryum. La coloration de l'iode disparaît ensuite rapidement en laissant le sulfate de baryum insoluble et un liquide incolore. Porter ensuite au bain-marie bouillant 1 heure pour agglomérer le précipité. Vérifier que le liquide surnageant ne précipite plus par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique à 20 pour 100. Laisser en repos 24 heures.

Après décantation de l'eau-mère qui peut servir au dosage de l'iode selon la technique de la page 94, recueillir le précipité sur un filtre séché à + 100°-110°, et équilibré par un filtre analogue. Laver à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la réaction de l'acide sulfurique. Conserver les eaux de lavage pour la recherche éventuelle des métaux alcalins. Dessécher finalement le précipité à + 100° jusqu'à poids constant (environ 3 heures). Peser rapidement.

Pour plus de commodité, on peut recueillir le précipité de sulfate de baryum sur un petit filtre en verre poreux d'Iéna

« 12G4s SCHOTT & IENA », séché à $+ 100^{\circ}$ et taré. L'isolement du précipité et sa pesée en sont facilités.

e) *Recherche des sels alcalins.* — Les liquides réunis provenant du lavage du sulfate de baryum sont évaporés au bain-marie dans une capsule de porcelaine séchée et tarée, puis calcinés au four à moufle.

f) *Recherche des nitrates.* — Dans un très petit ballon à distiller, on introduit 5 à 6 centigrammes du produit isolé avec 4 cm³ de lessive de soude et 0 gr. 10 environ de limaille d'aluminium ou mieux l'alliage de DEWARDA. On laisse en contact à froid pendant 15 minutes, puis on chauffe très doucement pour éviter une réaction trop vive. On porte finalement à l'ébullition et l'on distille 2 cm³ de liquide qu'on recueille dans un tube à essai contenant un peu d'eau. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'acide azotique est réduit à l'état d'ammoniaque qu'on recherche par le réactif de NESSLER.

RÉSULTATS.

Au cours de la mise au point de la technique ci-dessus, nous avons analysé un très grand nombre de produits en utilisant les méthodes décrites plus haut.

Les analyses des premiers sels obtenus nous ayant montré la présence constante de nitrate et d'iodate, nous avons été amené à traiter par l'eau bouillante le produit brut de la réaction, pour éliminer les nitrates, et à mettre en œuvre du periodate de sodium soigneusement privé d'iodate par un lavage convenable. Mais, même en observant cette dernière précaution, les produits obtenus contenaient toujours de petites quantités d'iodate à en juger d'après la différence obtenue entre les deux dosages iodométriques (dosage global des acides iodique et periodique par l'acide iodhydrique en milieu acide et dosage spécifique de l'acide periodique par l'acide arsénieux en milieu bicarbonaté).

La composition centésimale du métaperiodate de baryum $\text{I}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{Ba}^2 = 672$ étant :

Iode	37,797
Baryum	40,773
Rapport $\frac{\text{I}}{\text{Ba}}$	0,927

nous trouvions pour un produit obtenu par la technique ci-

dessus, vérifié exempt de nitrate de baryum, les teneurs en iode ci-dessous :

	Iode pour 100 gr. de produit d'après le dosage de IO^4H par	
	méthode globale (IK en milieu acide)	méthode spécifique (As^2O^3 en milieu bicarbonaté)
1 ^{er} précipité lavé à l'eau bouillante	34,49	32,83
2 ^e précipité lavé à l'eau bouillante	31,79	30,22

Un autre produit, préparé à peu près de la même façon, nous a donné pour deux fractionnements les résultats suivants :

Éléments dosés rapportés à 100 gr. de produit anhydre		Fraction 1	Fraction 2	Théorie pour $\text{I}^2\text{O}^3\text{Ba}^2$
Iode d'après le dosage de IO^4H par	méthode globale	32,47	33,00	37,80
	méthode spécifique	31,62	31,84	
Baryum		38,50	36,30	40,77
Rapport I/Ba	méthode globale	0,843	0,909	0,927
	méthode spécifique	0,821	0,877	

On note que, dans ce cas, les teneurs en iode trouvées par les deux méthodes sont voisines l'une de l'autre, montrant l'absence presque complète d'iodate; le rapport de l'iode au baryum est relativement assez voisin du rapport théorique calculé d'après la formule $\text{I}^2\text{O}^3\text{Ba}^2$, mais il y a un léger excès de baryum par rapport à l'iode, excès que nous avons constamment retrouvé, plus ou moins marqué, dans tous nos produits. De plus, les pourcentages en iode et en baryum sont, dans ce cas, comme dans tous les échantillons que nous avons analy-

sés, nettement plus bas que ceux calculés à partir de la formule $\text{I}^2\text{O}^9\text{Ba}^2$. L'hypothèse la plus simple est de supposer que nos produits sont plus ou moins hydratés. Dans l'exemple ci-dessus, la teneur en eau serait de 4 à 5 molécules d'eau.

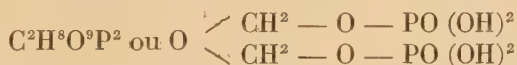
En résumé, *la technique décrite plus haut permet d'obtenir un periodate de baryum pratiquement exempt d'iodate et correspondant à la formule d'un periodate un peu plus basique que $\text{I}^2\text{O}^9\text{Ba}^2$ et hydraté.*

Inositol.

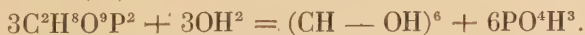
Nous avons préparé l'inositol à partir de la phytine. Pour mieux faire comprendre les opérations diverses qui seront exposées ultérieurement, nous rappellerons d'abord, en quelques mots l'historique de la phytine en empruntant une partie des renseignements qui suivent au *Traité de Pharmacie chimique* de LEBEAU et COURTOIS (28).

La phytine est la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle isolée par POSTERNAK en 1903 (39-40-41). Elle serait localisée dans les grains d'aleurone et existe dans les graines oléagineuses, tubercules, bulbes, rhizomes; elle forme 50 à 70 pour 100 du phosphore total des graines de céréales et de légumineuses.

La phytine est constituée par un sél de calcium et de magnésium d'un acide phospho-organique, l'acide phytinique, acide que POSTERNAK considérait à l'origine comme un acide anhydro-oxy méthylène-diphosphorique :



Cet acide, d'après NEUBERG et BRAHN (35) et WINTERSTEIN (47), doit être plus vraisemblablement un acide inosito-hexaphosphorique. L'opinion de ces auteurs est basée sur l'action qu'exercent sur ce composé les alcalis sous pression et les acides minéraux étendus à la pression ordinaire : par hydrolyse, il y a *décomposition quantitative en une molécule d'inositol inactif et six molécules d'acide phosphorique*, fait établi par POSTERNAK (41) :



La formule brute de l'acide phospho-organique est $\text{C}^6\text{H}^{24}\text{O}^{27}\text{P}^6$; elle diffère de celle de l'éther hexaphosphorique lui-même $\text{C}^6\text{H}^{18}\text{O}^{24}\text{P}^6$ par trois molécules d'eau en plus. Cette

eau ne peut s'éliminer sans qu'il y ait altération du produit.

D'après POSTERNAK, la formule globale de la phytine qui correspondrait au sel de chaux et de magnésie de l'acide inosito-hexaphosphorique serait :



La synthèse réalisée par POSTERNAK (43) d'un acide inosito-hexaphosphorique $\text{C}^6\text{H}^{21}\text{O}^{27}\text{P}^6$ identique à l'acide phytinique naturel, et du sel de sodium $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^{27}\text{P}^6\text{Na}^{12}$ semblable au phytinate de sodium, paraissait avoir résolu définitivement le problème de sa constitution.

Toutefois, ANDERSON n'ayant pu séparer dans les conditions décrites par POSTERNAK qu'un acide inosito-dipyrophosphorique, ayant sensiblement la même teneur en phosphore que l'acide phytinique, mais des propriétés et des réactions différentes (4) il reste encore quelques points à élucider, concernant la véritable structure de cette intéressante substance.

La phytine se prépare par épuisement à l'acide chlorhydrique dilué des graines oléagineuses (sapin rouge, tournesol, sésame, colza, chènevis). On peut également l'extraire au moyen de l'eau à partir des graines des céréales ou des légumineuses (pois, lentille, haricot blanc). Enfin, on retire de la phytine des tubercules de dahlia, des bulbes d'*Allium cepa* et de la carotte (POSTERNAK) (39).

La phytine constitue une poudre blanche de saveur acide, lentement soluble dans l'eau, contenant 22 pour 100 de phosphore organique (POSTERNAK) (39), 12 pour 100 de calcium, 1,50 pour 100 de magnésium et des traces de fer et de manganèse.

Les conditions de précipitation par les sels métalliques rappellent en général celles des phosphates. La solution aqueuse précipite en blanc par le réactif molybdique, en blanc jaunâtre par le perchlorure de fer en milieu acide et en blanc avec le nitrate d'argent en milieu neutre. Elle précipite les solutions albuminoïdes telles que le sang, le lait, le blanc d'œuf. L'acétate d'urané agit comme sur les phosphates minéraux. Enfin, la mixture magnésienne fournit un précipité ammoniac-magnésien (40).

En nous basant sur le fait bien connu que la phytine chauffée avec les acides minéraux étendus est décomposée quantitativement en inositol et acide phosphorique, nous avons en ce sens la possibilité de préparer un échantillon d'inositol

à l'état de pureté, but principal de nos recherches. Mais, avant d'y parvenir, il nous a paru utile d'étudier la phytine utilisée, au double point de vue de sa composition centésimale et de son hydrolyse sous l'action d'un acide. Nous pourrions ainsi établir si les résultats de notre analyse correspondent à la formule de la phytine, d'une part, et si d'autre part, il est possible de suivre les progrès de l'hydrolyse, ce qui nous permettra d'en déterminer les conditions et la durée. Cette étude comprendra donc trois parties que nous envisagerons successivement :

- a) Analyse de la phytine.
- b) Etude de l'hydrolyse de la phytine par l'acide sulfurique dilué.
- c) Préparation de l'inositol pur.

a) ANALYSE DE LA PHYTINE.

Nos essais ont été effectués sur un échantillon de phytine incomplètement purifiée, de fabrication CIBA à Bâle et ont porté sur le dosage de l'eau, du phosphore, du calcium et du magnésium, après destruction de la matière organique. La minéralisation a été obtenue par destruction sulfo-nitrique. Le phosphore a été dosé par précipitation, en milieu citrico-ammoniacal, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le calcium et le magnésium ont été dosés selon les procédés classiques, le premier à l'état d'oxalate, le second à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Voici nos résultats :

Eléments dosés rapportés à 100 gr. de phytine anhydre	1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	3 ^e Essai	Moyenne des résultats
Perte en eau à + 150°	13,692			13,692
Phosphore	21,385	21,607	21,890	21,627
Calcium	13,403	12,238	12,966	12,869
Magnésium ...	1,843	1,681	1,720	1,748
Cendres	71,043	70,831	72,371	71,415

Si l'on compare les chiffres ci-dessus à ceux donnés par POSTERNAK ou indiqués par LEBEAU et COURTOIS (voir page 102), on constate qu'ils en sont extrêmement voisins.

b) ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DE LA PHYTINE PAR L'ACIDE SULFURIQUE DILUÉ.

Il s'agit de trouver, au cours de cette étude, d'une part, un procédé de dosage de l'inositol applicable au cas considéré et, d'autre part, une méthode qui, tout en permettant le dosage de l'acide phosphorique formé soit sans influence sur la phytine. Il sera possible ainsi de suivre les progrès de l'hydrolyse par les dosages successifs de l'acide phosphorique et de l'inositol libérés en présence de la phytine non hydrolysée. Le problème est complexe car on sait, d'après POSTERNAK (40), que les conditions de précipitation de la phytine par les sels métalliques rappellent en général celles des phosphates (voir p. 102). C'est ainsi que nous avons tenté d'étudier la possibilité du dosage d'un phosphate par l'urane en présence de phytine : l'expérience nous a conduit à une impossibilité. Nous nous sommes alors adressé aux méthodes colorimétriques de dosage du phosphore et parmi elles aux trois suivantes :

Méthode au sulfate de molybdényle de DENIGÈS (14),

— coeruleo-molybdique de DENIGÈS (13),

— de BELL et DOISY (7),

mais, malgré des résultats encourageants, nous y avons finalement renoncé.

Nous sommes alors parvenu à une solution nouvelle et satisfaisante permettant le dosage de l'inositol et du phosphore dans une même solution de phytine partiellement hydrolysée. Une étude détaillée de la question nous a conduit, en effet, à utiliser pour le dosage de l'inositol la méthode de FLEURY et MARQUE (22) et pour celui du phosphore la méthode de COPAUX (11-23). Nous exposerons donc rapidement, pour chacune de ces méthodes, à la suite de quelles expériences nous avons pu les utiliser au dosage de l'inositol et de l'acide phosphorique purs, ou mélangés dans les conditions d'une hydrolyse de la phytine, enfin, au produit même d'une hydrolyse, en prélevant des parties aliquotes d'heure en heure, jusqu'à obtention de chiffres constants.

Dosage de l'inositol.

Nous rappellerons d'abord la technique de FLEURY et MARQUE (22).

Réactifs nécessaires. — Solution mercurielle concentrée :

Bichlorure de mercure	10 gr. 80
Iodure de potassium	28 gr. 80
Eau distillée q. s. pour	100 cm ³

Solution de soude pure à 30 pour 100 en volume :

Soude pure en plaques	300 gr.
Eau distillée q. s. pour	1000 cm ³

Suspension de sulfate de baryum *précipité* à 10 pour 100.

Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 *en volume*.

Solution décinormale d'iode.

Solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

Technique. — Dans une fiole conique de 90 à 100 cm³, introduire :

Solution mercurielle concentrée	7 cm ³ 5
— de soude pure à 30 pour 100 en volume.	10 cm ³
Suspension de sulfate de baryum précipité à 10 pour 100	10 cm ³
Solution à doser.	
Eau q. s. pour	35 cm ³

Immerger la fiole dans un bain-marie en pleine ébullition, de façon que le niveau de l'eau bouillante dépasse largement le niveau du liquide intérieur de la fiole. Au bout de 45 minutes, plonger dans un courant d'eau froide sans agiter. Trois à cinq minutes après, ajouter 20 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume. Refroidir à nouveau et ajouter 20 cm³ d'une solution décinormale d'iode. Après un contact de 5 à 10 minutes, en agitant de temps en temps, la dissolution du mercure est en général totale. Lorsque tout le mercure a disparu, on titre l'excès d'iode par l'hyposulfite de sodium décinormal.

Application. — Nous avons d'abord vérifié sur des solutions aqueuses d'inositol pur à 1 pour 100 que la méthode de FLEURY et MARQUE fonctionnait régulièrement : nous avons obtenu des chiffres en plein accord avec ceux des auteurs mentionnés.

Pensant à une destruction possible de l'inositol provenant de l'hydrolyse de la phytine, sous l'influence de l'acide sulfurique, au fur et à mesure de sa production, nous avons constaté, qu'après deux heures de chauffage au réfrigérant à reflux, une solution de 25 cm³ d'inositol à 1 pour 100 acidulée par cinquante gouttes d'acide sulfurique pur, voit son titre en inositol baisser de 4 pour 100. Au cours de l'hydrolyse, le rendement en inositol diminuera donc d'autant.

Enfin, la chaux devant intervenir comme agent de neutralisation de l'acide sulfurique et de précipitation du calcium et du magnésium, par la suite, au cours de l'isolement de l'inositol, il importait de constater qu'elle n'influencât pas le dosage de l'inositol par la méthode FLEURY et MARQUE : nos expériences nous ont montré que cette crainte n'était pas fondée.

En possession de ces renseignements, il nous a été possible d'appliquer la méthode de FLEURY et MARQUE au dosage de l'inositol au cours de sa production.

Dans un ballon Pyrex, on introduit successivement :

Phytine non desséchée : 4 gr. 2895 = 3 gr. 773 de phytine sèche.

Acide sulfurique pur à 93 pour 100, D = 1,833 : 60 gr. 523 ou 33 cm³.

Eau distillée q. s. pour 100 cm³.

On réunit le ballon à un réfrigérant à reflux après avoir ajouté au liquide des fragments de porcelaine. On chauffe et l'on obtient ainsi un liquide brunâtre et trouble dont le point d'ébullition est de 118°. L'ébullition est régulière ; toutefois, on observe quelques soubresauts après 1 h. 30 de chauffage.

Toutes les heures, on laisse refroidir, en s'aidant au besoin d'un courant d'eau et l'on prélève 5 cm³ de liquide hydrolysé. On poursuit ainsi l'opération jusqu'à ce que deux dosages successifs de l'inositol fournissent deux chiffres concordants.

Technique de dosage de l'inositol provenant de l'hydrolyse de la phytine. — En raison de l'optimum de sensibilité de la méthode FLEURY et MARQUE pour des doses comprises entre 1 et 20 milligrammes de polyalcool et du volume final des essais égal à 35 cm³, le calcul montre que ces conditions se trouveront réalisées par la mise en œuvre d'environ 0 cm³ 5 du liquide hydrolysé ci-dessus dont on détermine une fois pour

toutes, dans chaque série d'expériences, l'acidité sur 5 cm³ par rapport à la solution de soude à 30 pour 100, soit, par exemple, 8 cm³ 3. Par conséquent :

Toutes les heures, après refroidissement du liquide, introduire dans un ballon jaugé de 100 cm³ :

Solution de phytine hydrolysée	5 cm ³
— de soude pure à 30 pour 100 en volume,	
environ	8 cm ³ 3
Eau distillée q. s. pour	100 cm ³

Filtrer s'il y a lieu et prélever trois prises d'essais de 10 cm³. Procéder alors au dosage de l'inositol, d'après la technique de FLEURY et MARQUE, en introduisant dans un ERLLENMEYER de 100 cm³ :

Solution mercurielle concentrée	7 cm ³ 50
— de soude pure à 30 pour 100 en volume	10 cm ³
Suspension de sulfate de baryum précipité à	
20 pour cent	5 cm ³
Solution à doser au 1/20	10 cm ³
Eau distillée q. s. pour 35 cm ³ , soit	2 cm ³ 50

Calcul. — On utilise les résultats des expériences réalisées par MARQUE sur des solutions d'inositol pur : on peut en déduire qu'une consommation de 0 cm³ 731 de solution décimale d'iode correspond à l'oxydation de 1 milligramme d'inositol.

Soit v le volume de solution décimale d'iode consommé.

La quantité p d'inositol oxydé correspondant sera de :

$$p = \frac{0 \text{ gr. } 001 \times v}{0,731},$$

contenu dans 0 cm³ 50 de solution mère. Le poids P' d'inositol libéré pour 100 cm³ de solution sera de :

$$P' = \frac{0 \text{ gr. } 001 \times v \times 100}{0,731 \times 0,5},$$

correspondant à 3 gr. 773 de phytine, soit, pour 100 grammes :

$$P = \frac{0 \text{ gr. } 001 \times v \times 100 \times 100}{0,731 \times 0,5 \times 3,773} = \frac{v \times 10}{1,379} = v \times 7,2514.$$

Remarques. — 1°) Au cours de tous les dosages, il se produit au moment de l'affusion de l'iode, une odeur caractéristique d'iodoforme, subsistant après saturation de l'iode restant par l'hyposulfite de sodium.

2°) La réduction de la liqueur mercurielle n'a commencé à être macroscopiquement visible qu'après deux heures d'hydrolyse. La poussière de mercure réduit est presque constamment mélangée à un précipité pulvérulent ocreux.

Résultats. — Le tableau suivant indique les chiffres obtenus qui sont très constants :

Durée de l'hydrolyse	Cm ³ d'iode N/10 consommés			
	1	2	3	Chiffre adopté
1 heure	0,05	0,05	0,10	0,05
2 heures	0,50	0,60	0,70	0,60
3 heures	0,90	0,90	0,95	0,90
4 heures	1,25		1,30	1,25
5 heures	2,00	2,10	2,10	2,10
6 heures	2,80	2,70	2,75	2,75
7 heures	2,75	2,75	3,00	2,75

Dosage du phosphore.

Nous rappellerons, en premier lieu, le principe et la technique de la méthode COPAUX (11).

Principe. — Si une solution aqueuse d'acide phosphorique, additionnée d'un autre acide (sulfurique, chlorhydrique, azotique) et de molybdate alcalin est agitée avec un excès d'éther, il se forme de l'acide phosphomolybdique qui, uni à l'éther et à l'eau, se sépare sous forme d'un liquide jaune très dense de composition à peu près constante. Le fait que 1 milligramme de $P^{2}O^{5}$ traité dans ces conditions est nettement précipité sous forme d'une gouttelette d'environ 1/20 de cm³ a déterminé COPAUX à l'utiliser pour doser le phosphore.

Matériel. — L'appareil nécessaire est constitué par une ampoule formée d'une boule de verre d'une capacité de 60 cm³ portant, d'une part, un col long de 1 cm environ à bord dressé et, à l'extrémité opposée, une douille d'une longueur de 10 cm et d'un diamètre tel que sa capacité soit de 1 cm³, 5 environ.

Cette douille porte des divisions représentant un vingtième de cm^3 ce qui correspond à peu près à 1 mgr de P^2O^5 .

Un *centrifugeur* électrique ou à main, encerclant l'ampoule est également indispensable.

Réactifs. — Les réactifs sont :

1°) Une solution de molybdate de sodium préparée en dissolvant à chaud 100 gr d'anhydride molybdique dans 32 gr de carbonate de sodium sec dissous dans l'eau ; on complète à un litre.

La dissolution de l'anhydride molybdique est assez laborieuse.

D'autre part, la conservation de ce réactif est mauvaise : au bout d'une semaine, il se forme un précipité blanc dont le volume augmente avec le temps.

2°) De l'éther exempt d'alcool (éther officinal, $D = 0,720$).

3°) Une solution type de phosphate monopotassique pur à 3 gr, 778 pour 1000 (représentant 2 gr P^2O^5 par litre).

Technique. — La solution à doser ayant un volume de 10 à 15 cm^3 et ne contenant pas plus de 30 mgr de P^2O^5 , est introduite dans l'ampoule, additionnée de 3 cm^3 d'acide azotique à 36°B ($D = 1,332$) et de quelques cm^3 d'éther de façon à ce que, après saturation, il en surnage une couche de 3 à 4 mm (6 à 8 cm^3 d'éther). L'ampoule fermée par un bon bouchon de liège est agitée fortement; on y ajoute alors progressivement, par fractions de 3 cm^3 , la solution de molybdate de sodium, en agitant fortement après chaque addition, et centrifugeant une minute jusqu'à ce que deux lectures successives sur l'ampoule indiquent le même volume. On opère dans les mêmes conditions avec la solution type de phosphore en utilisant un volume de cette solution représentant une quantité de phosphore voisine de celle trouvée dans l'opération précédente. Connaissant la quantité de phosphore introduite dans le second cas, et les volumes lus dans les deux expériences, on calcule facilement par une simple règle de trois, la quantité inconnue de phosphore contenue dans la première expérience.

Il va de soi que si l'on exécute, en même temps, une série de dosages portant sur des quantités de phosphore de même ordre de grandeur, une seule opération avec la solution étalon suffit comme terme de comparaison, pourvu que la température reste à peu près constante, ce que l'on obtient par immer-

sion partielle des ampoules, pendant 5 minutes, dans un bain d'eau courante où elles se tiennent parfaitement verticales.

Les quantités de réactif molybdique varient avec la quantité de phosphore à doser, 5-10 cm³ pour 2 à 4 mgrs. de P²O⁵ jusqu'à 15-17 cm³ pour 30 mgrs. de P²O⁵.

Avant d'utiliser cette méthode au dosage du phosphore sur le produit de l'hydrolyse de la phytine, nous avons vérifié que la phytine est pratiquement sans action sur le molybdate de sodium : on trouve par exemple, que pour 0 gr. 1705 de P²O⁵ en puissance, on retrouve seulement 0 gr. 008 P²O⁵, quantité négligeable, qui peut d'ailleurs aussi bien provenir des impuretés de la phytine.

Nous nous sommes assuré ensuite que l'on retrouvait intégralement, et sans excès, le phosphore minéral mélangé à la phytine : ainsi 0 gr. 0044 P²O⁵ pour 0 gr. 005 introduits.

Enfin, nous avons préparé un milieu reproduisant la composition fidèle d'une solution de phytine hydrolysée, c'est-à-dire une solution acide d'inositol et de phosphate potassique répondant à la formule de la page 106. Si l'on chauffe un tel mélange pendant 7 heures au réfrigérant à reflux, ce qui amène le brunissement du liquide, on constate une perte en inositol de 15 gr. 098 pour 100 : nous avons déjà constaté un fait analogue, mais moins accentué, pour un liquide peu acide (p. 106). L'expérience montre d'ailleurs que la destruction de l'inositol est due au chauffage en présence d'une forte concentration en acide, car, pour un liquide non chauffé, la perte est nulle. Quant au phosphore on le retrouve intégralement (1 gr. 90 pour 1 gr. 86 introduit), ce qui exclut la possibilité de formation d'éthers phosphoriques entre l'inositol et l'acide phosphorique.

La méthode de COPAUX permet donc le dosage du phosphore sur le produit de l'hydrolyse de la phytine. Nous avons opéré sur la solution dont la formule figure page 106, à partir de la quatrième heure, le volume de solution à faire intervenir étant calculé de façon à ne pas faire agir plus de 30 milligrammes P²O⁵.

La prise d'essai est donc déterminée, en principe, d'après la quantité d'inositol dosée en même temps, en tenant compte du fait qu'à 180 gr. d'inositol correspondent 426 gr. P²O⁵. Mais, dans ces conditions, en raison de la destruction d'une partie de l'inositol après sa formation, la quantité de P²O⁵

calculée est trop forte et se trouve en dehors de la limite supérieure de sensibilité de la méthode de COPAUX. Nous avons alors adopté comme valeur de la prise d'essai, 1 cm³, volume qui nous a toujours donné satisfaction.

Il y a lieu de remarquer aussi que la solution à doser renfermant une certaine quantité d'acide sulfurique, il convient d'en tenir compte et de diminuer le volume d'acide azotique proportionnellement au poids d'acide sulfurique introduit. Nous avons donc admis le principe que « pour un gramme d'acide sulfurique, il faut enlever 1 cm³ 5 d'acide azotique », sachant aussi que 1 cm³ de liquide hydrolysé renferme

$$\frac{56 \text{ gr. } 286}{100}$$

ou 0 gr. 56 SO⁴H² pur à 100 pour 100. Pour un poids p d'acide sulfurique, il faudra enlever :

1 cm³ 5 $\times p$ ou 1 cm³ 5 $\times 0,56 = 0 \text{ cm}^3 84$ d'acide azotique.

Le volume d'acide azotique à mettre en œuvre sera de :

$$3 \text{ cm}^3 - 0 \text{ cm}^3 84 = 2 \text{ cm}^3 16 \text{ ou } 2 \text{ cm}^3 20 \text{ environ.}$$

Technique de dosage du phosphore provenant de l'hydrolyse de la phytine. — Toutes les heures, après refroidissement du liquide hydrolysé en prélever 1 cm³ qu'on introduit dans l'ampoule de COPAUX avec 14 cm³ 80 d'eau distillée, 2 cm³ 20 d'acide azotique et 8 cm³ d'éther. On continue suivant la technique de COPAUX, en opérant dans les mêmes conditions avec la solution type de phosphore en quantité telle qu'on agisse sur une quantité de P²O⁵ voisine de celle à doser. On ajoute 3 cm³ d'acide azotique, 8 cm³ d'éther et quantité d'eau suffisante pour 26 cm³.

Calcul. — Soit v le volume de l'acide phosphomolybdique lu dans l'ampoule témoin, v' le volume correspondant dans l'ampoule contenant le liquide à doser et p le poids de P²O⁵ mis en œuvre comme témoin. Ayant opéré sur 1 cm³ d'hydrolysate, 1 cm³ de ce liquide contiendra un poids p' de P²O⁵ égal à :

$$p' = \frac{p \times v'}{v}$$

Le poids de phosphore correspondant sera de :

$$\frac{p \times v' \times 31}{v \times 71}$$

correspondant à 0 gr. 0377 de phytine sèche.

Par suite, 100 gr. de phytine fourniront :

$$\frac{p \times v' \times 31 \times 100}{v \times 71 \times 0,0377} \text{ gr. de phosphore.}$$

Remarques. — 1°) Tant que le molybdate de sodium n'est pas en excès, il se forme, avant agitation, au sein de la liqueur, un précipité jaune. Dès qu'il est en excès, il se fait un précipité blanc (anhydride molybdique ?) soluble dans le liquide par agitation, indiquant qu'on a précipité la totalité du phosphore. A la limite de saturation, on peut constater la formation des deux précipités avec un excès de réactif.

2°) Notons également que lorsqu'il y a un excès de molybdate de sodium, le ménisque convexe de l'acide phosphomolybdique devient plan.

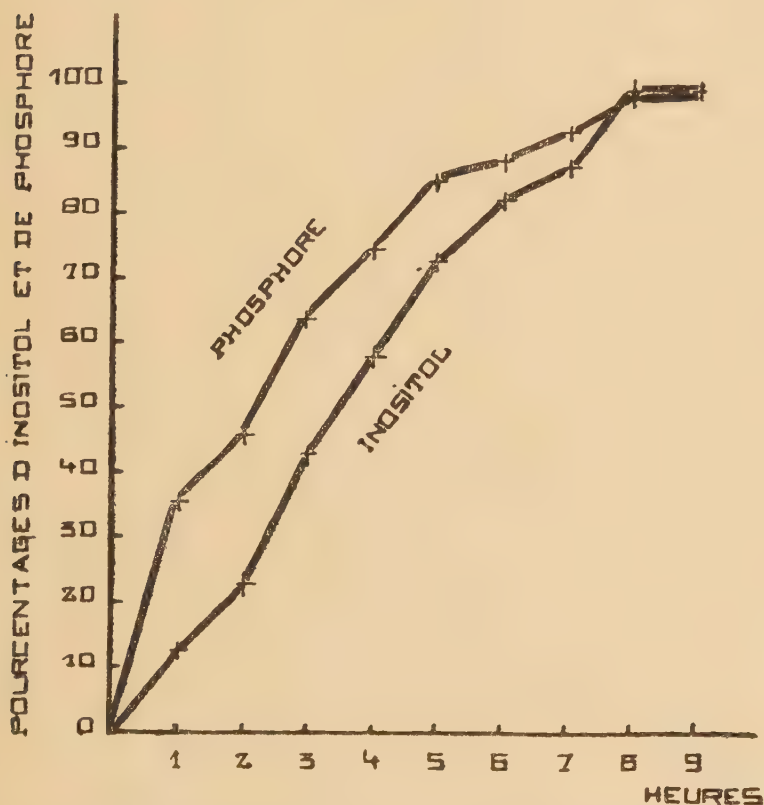
3°) Enfin, le liquide surnageant l'acide phosphomolybdique, et surmonté par l'éther en excès, est d'abord trouble, puis opalescent et enfin limpide, quand on a précipité la totalité du phosphore.

Résultats. — On les trouvera dans le tableau de la page 114, qui comporte aussi les résultats des dosages correspondants de l'inositol. Enfin, ce tableau indique également les résultats des dosages du phosphore et de l'inositol obtenus au cours d'une seconde hydrolyse complète de la phytine, sur un mélange et dans des conditions identiques à celles indiquées page 106. On a calculé, pour le phosphore et l'inositol, les quantités libérées pour 100 grammes de ces corps, aux différents temps, la valeur 100 étant attribuée aux quantités de phosphore et d'inositol maxima trouvées à la fin de l'hydrolyse. Ces pourcentages (dans le cas de la 2^e hydrolyse seulement) ont servi à l'établissement des courbes suivantes, établies en fonction de la durée de l'hydrolyse. Leur examen montre que les quantités de phosphore et d'inositol libérées ne sont pas rigoureusement proportionnelles entre elles. Les courbes ont une allure assez régulière.

Notons que pour la seconde hydrolyse, on devrait trouver environ 21 gr. 627 pour 100 de phosphore (voyez analyse de la phytine page 103) et, par suite, 20 gr. 929 pour 100 d'inositol. Or, après 9 heures d'hydrolyse, on trouve 24 gr. 377 pour 100 de phosphore et 21 gr. 727 d'inositol, soit un excès. Il faut admettre, dans ces conditions, une légère concentration de l'hydrolysate, malgré les précautions dont on s'est entouré.

Enfin, si l'on établit le rapport de l'inositol au phosphore libéré, rapport égal, d'après POSTERNAK, à $\frac{180}{186}$, soit 0,967, on obtient dans le cas de la 1^{re} hydrolyse, au bout de 5, 6 et 7 heures, les chiffres suivants :

0,717, 0,860, 0,831.



HYDROLYSE DE LA PHYTINE

Les chiffres correspondants pour 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 heures, dans le cas de la seconde hydrolyse, sont :

0,327. 0,441. 0,599. 0,692. 0,759. 0,829. 0,837. 0,901. 0,891.

On en déduit que :

1°) La valeur des rapports croît avec la durée du chauffage, et tend vers la valeur assignée par POSTERNAK, d'après son équation d'hydrolyse, ce qui est en faveur de la libération plus

rapide du phosphore par rapport à l'inositol. Ce fait peut être dû à la formation d'un corps intermédiaire n'agissant pas sur le réactif mercuriel et qui serait à son tour décomposé en donnant de l'inositol.

Durée de l'hydrolyse en heures	Grammes d'inositol libérés pour 100 gr. de phytine	Pourcentage d'inositol libéré par rapport à l'inositol totalement libéré	Grammes de phosphore libérés pour 100 gr. de phytine	Pourcentage de phosphore libéré par rapport au phosphore totalement libéré	1 ^{re} hydrolyse
1	0,318	1,621			
2	4,240	21,617			
3	6,360	32,427			
4	9,011	45,944			
5	14,842	75,674	20,673	87,604	
6	19,613	100,000	22,793	96,592	
7	19,613	100,000	23,598	100,000	
2 ^e hydrolyse	1	2,861	13,167	8,744	35,869
	2	5,034	23,169	11,393	46,736
	3	9,379	43,167	15,633	64,130
	4	12,665	58,291	18,282	74,996
	5	15,898	73,171	20,932	85,867
	6	18,018	82,929	21,727	89,129
	7	19,077	87,803	22,787	93,477
	8	21,727	100,000	24,112	98,912
	9	21,727	100,000	24,377	100,000

2°) Les chiffres déterminés pour les deux hydrolyses se correspondent.

3°) Enfin la valeur maximum du rapport atteinte, est 0,901 pour 8 heures d'hydrolyse. Elle indique le terme de la réaction, puisqu'elle diminue après, probablement encore en raison de la destruction de l'inositol. Elle confirme sensiblement le chiffre de 0,967 fixé par POSTERNAK, sans l'atteindre, par suite de la perte en inositol.

Conclusions. — Les faits qui précèdent confirment l'équation d'hydrolyse de la phytine établie par POSTERNAK, à savoir son dédoublement en 6 molécules d'acide phosphorique et une molécule d'inositol ; mais, il semble que la formation de

l'inositol ne soit pas immédiate et procède de la décomposition d'un ou plusieurs corps intermédiaires.

L'hydrolyse de la phytine est complète en 8 heures, dans les conditions de l'expérience, mais elle s'accompagne d'une destruction sensible de l'inositol.

Nous utiliserons ces connaissances à la préparation d'un échantillon d'inositol pur.

c) PRÉPARATION DE L'INOSITOL PUR

Principe. — Sous l'action de l'acide sulfurique, dans des conditions de concentration, de température et de milieu définies, l'hydrolyse quantitative de la phytine en acide phosphorique et inositol est complète après 8 heures d'ébullition, sans perte considérable d'inositol.

Le polyalcool s'étant formé au sein d'un liquide fortement concentré en acide sulfurique, il est procédé à la neutralisation de ce dernier au moyen de la chaux.

Une filtration suivie de lavages à l'eau ont pour effet d'éliminer la presque totalité du sulfate de calcium, de la chaux et des phosphates de calcium et de magnésium.

Un traitement de la solution aqueuse au gaz carbonique amène la précipitation de la totalité de la chaux à l'état de carbonate que l'on conserve en tant qu'agent de division en vue de l'épuisement à venir. Finalement, après évaporation, on obtient un résidu formé surtout de sulfate et de carbonate de calcium et d'inositol, avec de petites quantités de sulfate et de phosphates de magnésium et de calcium.

Un épuisement convenable de la masse dans un appareil de Kumagava par l'alcool à 80° bouillant fournit immédiatement après refroidissement des cristaux d'inositol pur.

Mode opératoire. — Nous avons mis en œuvre, au cours de cette opération, 59 gr. 4 de phytine purifiée CIBA, après avoir calculé les quantités d'acide sulfurique et d'eau à faire intervenir, d'après la formule de la page 106, soit, 838 gr., SO^4H^2 à 93 pour 100, ou sensiblement 455 cm^3 ; pour l'eau, on a complété, environ, à 1385 cm^3 .

La quantité de chaux nécessaire à la saturation ultérieure de l'acide sulfurique a été déterminée sachant qu'à 98 gr. SO^4H^2 correspondent 56 gr. CaO. En supposant qu'après hydrolyse l'acide sulfurique se retrouve intégralement, c'est-à-

dire, si l'on ne tient pas compte de la quantité d'acide combinée au calcium et au magnésium, il a fallu utiliser environ 500 gr. de chaux.

L'ensemble des traitements indiqués nous a fourni un rendement total de 5 gr. 25 d'inositol.

Caractères. — Cristaux incolores, de saveur douce, sans action sur la lumière polarisée, donnant les réactions de SCHERER et de GALLOIS, fondant à $+ 219^{\circ}$ (n. c.).

Conclusions. — *L'ensemble de tous ces essais nous permet de confirmer la teneur de la phytine en phosphore, calcium et magnésium, ainsi que l'équation de son hydrolyse par l'acide sulfurique donnée par POSTERNAK. L'utilisation des méthodes de COPAUX et de FLEURY et MARQUE pour le dosage du phosphore et de l'inositol issus de l'hydrolyse semblent démontrer cependant que la formation de l'inositol n'est pas immédiate et procède de la décomposition d'un ou plusieurs corps intermédiaires. Mais, dans les conditions de concentration et de milieu définies, l'hydrolyse de la phytine est complète après 8 heures d'ébullition sans perte considérable d'inositol, que l'on peut extraire de son milieu générateur d'une façon relativement simple, à l'état de pureté.*

TROISIÈME PARTIE

Vérification et extension de la réaction de Malaprade

Les données acquises précédemment nous permettent d'aborder l'étude de la réaction de MALAPRADE.

Un premier chapitre sera consacré à sa vérification sur un polyalcool qui s'y prête particulièrement bien : notre choix s'est fixé sur le mannitol.

Un second chapitre comportera la vérification et l'extension de la réaction de MALAPRADE à d'autres polyalcools.

Dans un troisième chapitre, nous traiterons de l'action de l'acide periodique sur l'alcool éthylique et la pentaérythrite.

Un quatrième chapitre sera consacré aux acides-alcools.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous étudierons le comportement de quelques sucres (oses).

CHAPITRE PREMIER

Vérification de la réaction de Malaprade sur le mannitol

Nous avons suivi, dans ce but, la technique indiquée au chapitre 3, 1^{re} partie, pour le dosage de l'acide periodique disparu, du formol et de la somme formol + acide formique, mais avec plus de détails et en variant les concentrations. En outre, nous nous sommes astreint à isoler et caractériser l'acide formique.

DOSAGE DE L'ACIDE PERIODIQUE EN FONCTION DE LA DURÉE DE L'OXYDATION

a) *Méthode de Malaprade.*

Nous avons opéré sur deux solutions de mannitol M/400 et

M/40, en utilisant, pour leur oxydation, les solutions correspondantes de periodate de sodium M/80 et M/40.

En raisonnant comme il a été dit pages 33 à 35, rappelons que 20 cm³ de periodate de sodium M/80 (3 gr, 675 pour 1000), ou 10 cm³ de periodate M/40 (7 gr, 35 pour 1000), peuvent oxyder, au maximum, 20 cm³ de mannitol M/400 ou 2 cm³ de mannitol M/40. Pour laisser subsister un excès d'acide periodique, on ne fera intervenir que 15 cm³ de mannitol M/400 ou 1 cm³ 50 de mannitol M/40.

On prépare donc les 2 mélanges suivants :

Solution de periodate trisodique neutralisée.	140 cc(M/80)...	70 cc (M/40)
» d'acide sulfurique à 20 pour cent		
en volume.	7 cc	... 7 cc
» de mannitol.	105 cc(M/400)...	10 cc 50(M/40)
Eau distillée	28 cc	... 52 cc 50

Le premier permet d'effectuer 7 prélèvements de 40 cm³ correspondant à 20 cm³ de periodate M/80 et 15 cm³ de mannitol M/400; le second permet également 7 prélèvements de 20 cm³ correspondant chacun à 10 cm³ de periodate M/40 et 1 cm³ 50 de mannitol M/40.

a) On commence par titrer à l'hyposulfite l'iode libéré par action de 4 cm³ d'iodure de potassium à 20 pour 100 et de 1 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 sur 20 cm³ de solution de periodate M/80 ou 10 cm³ de periodate M/40, selon le cas, quantités correspondant aux prélèvements effectués.

b) Après 0, 5, 15, 30, 60, 90 et 120 minutes de contact, on prélève 40 ou 20 cm³ des mélanges en cours d'oxydation, selon le cas, et contenant les mêmes volumes de periodate que pour l'essai a). On ajoute 4 cm³ d'iodure de potassium à 20 pour 100 et on tire l'iode libéré à l'hyposulfite.

La différence entre les deux lectures d'hyposulfite indique la quantité d'acide periodique réduit. En appliquant la formule $\frac{v \times M}{20 \times V \times p}$ (pages 79-80), on en déduit le nombre d'atomes d'oxygène fixés par une molécule de polyalcool.

Les résultats sont les suivants :

Composition et caractères des mélanges	Durée de l'oxydation en minutes.	Cm ³ d'iode décinormal consommés (théorie 3 cm ³ 75)	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de mannitol
Mannitol M/400 Periodate M/80 Températ ^{re} : + 16°	0 (soit environ 2 m.)	3,46	4,613
	5	3,46	4,613
	15	3,56	4,746
	30	3,56	4,746
	60	3,65	4,866
	90	3,64	4,853
	120	3,62	4,826
Mannitol M/40 Periodate M/40 Températ ^{re} : + 16°	0	3,35	4,466
	5	3,45	4,600
	15	3,51	4,680
	30	3,58	4,773
	60	3,57	4,760
	90	3,61	4,813
	120	3,60	4,800

L'examen des chiffres trouvés montre que :

1°) L'oxydation du mannitol par l'acide periodique, en milieu sulfurique, est fonction du temps. Au temps zéro, soit environ 2 minutes, la réaction est déjà très avancée. Elle évolue ensuite beaucoup plus lentement. On peut l'admettre comme achevée au bout de 1 h. 30 à la température de l'expérience (+ 16°).

2°) L'oxydation maxima correspond à la consommation de 4,813 à 4,866 molécules d'acide periodique ou atomes d'oxygène, chiffres très voisins de 5 obtenu par MALAPRADE.

3°) La réaction est la même en solution diluée ou concentrée.

4°) En l'absence de mannitol, l'acide periodique subsiste intégralement après deux heures de contact, en milieu acide.

b) *Méthode à l'acide arsénieux.*

Nous avons appliqué cette méthode à des solutions diluées et concentrées. Relativement aux premières, nous rappelons ici des dosages effectués précédemment sur 3 cm³ de mannitol M/40 ainsi que d'autres relatifs à 1, 2 et 3 cm³ de mannitol M/40. En outre, nous avons effectué, dans les conditions habituelles, après 2 h. 30, 22 h. et 23 heures de contact, le dosage de l'acide periodique sur les mélanges suivants :

Solution de periodate trisodique M/40	20 cm ³ .
— d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	2 cm ³ .
— de mannitol M/40	n cm ³ .
Eau distillée q. s. pour 25 cm ³ .,	
n étant égal à 0, 1, 2 et 3.	

Relativement aux solutions concentrées, utilisées dans le but de confirmer les résultats acquis et de constater si les méthodes analytiques employées restaient valables, nous avons opéré sur des quantités identiques aux précédentes, mais en augmentant leur concentration du simple au quadruple, pour n'amener aucune modification dans les techniques. On a donc dosé, après 20 h., 20 h. 30 et 22 heures de contact, l'acide periodique en excès dans les mélanges suivants :

Solution de periodate trisodique M/10 à 29 gr., 40 pour 1000	5 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume.	2 cm ³
Solution de mannitol M/10 à 1 gr. 82 pour 100 ...	n cm ³
Eau distillée q. s. pour	8 cm ³ ,
n étant égal à 0,025, 0,50 et 0,75.	

En introduisant la valeur de la diminution de lecture à l'iode dans la formule des pages 79-80, on en déduit le nombre de molécules d'acide periodique ou d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de mannitol.

Remarquons que certains essais, mais non les témoins, peuvent donner lieu avec le temps, en fin de dosage, à une libération d'iode légère, croissant avec le temps, surtout dans le cas où le mannitol, en plus grande quantité, amène la formation de plus d'acide formique. On peut faire disparaître cet iode libéré par addition de quelques gouttes d'hypo-sulfite

Cm ³ de solution de mannitol M/40 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés		Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de mannitol
		Trouvé	Théorie	
3	2	7,44	7,50	4,96
2		4,94	5,00	4,94
1		2,47	2,50	4,94
3	2 1/2	7,28	7,50	4,85
		7,40		4,93
		4,84		4,84
2		4,89	5,00	4,89
		2,48	2,50	4,96
1		2,49		4,98
3	21	7,40	7,50	4,93
3	22	7,33	7,50	4,88
2		4,90	5,00	4,90
1		2,51	2,50	5,02
3	23	7,54	7,50	5,02
2		5,05	5,00	5,05
1		2,53	2,50	5,06
Cm ³ de solution de mannitol M/10 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés		Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de mannitol
		Trouvé	Théorie	
0,75	20	7,41	7,50	4,94
0,50		4,74	5,00	4,74
0,25		2,38	2,50	4,76
0,75	20 1/2	7,46	7,50	4,97
0,50		4,86	5,00	4,86
0,75	22	7,46	7,50	4,97
0,50		5,08	5,00	5,08
0,25		2,58	2,50	5,16

décinormal ou mieux de dimédon, qui se charge de décolorer l'iode.

L'ensemble des résultats est fourni par les tableaux de la page 121.

Les chiffres trouvés confirment celui de 5 atomes d'oxygène obtenu par MALAPRADE ; on n'observe pas de différence pour des doses variables de mannitol ; les variations dans la concentration en mannitol et periodate ne permettent pas non plus de décèler une allure différente de la réaction.

DOSAGE DU FORMOL

a) Méthode mercurimétrique

Nous avons utilisé l'iodomercurate de potassium, d'une part, pour la recherche et le dosage du formol dans l'une des deux séries d'essais oxydés 2 h. 30 et sur laquelle on a déjà dosé l'acide periodique au moyen de l'acide arsénieux. La même méthode a été appliquée, d'autre part, à des solutions contenant 1 cm³ de mannitol M/40, après 120 et 140 heures d'oxydation et sur lesquelles on dosera, en outre, la somme formol + acide formique (voir ci-dessous). Les résultats sont les suivants :

Cm ³ de solution de mannitol M/40 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décinormal consommés		Nombre de molécules de formol produites pour une molécule de mannitol
		Trouvé	Théorie	
1	2 1/2	1,09	1,00	2,180
2		2,14	2,00	2,140
3		3,26	3,00	2,173
1	120	0,94	1,00	1,880
		1,00		2,012
	140	0,88		1,772
		0,87		1,752
		0,93		1,860

Il ressort de l'examen du tableau ci-dessus qu'une molécule de mannitol fournit sensiblement deux molécules de formol. Il y a intérêt à ne pas laisser évoluer les solutions trop longtemps, car le formol semble se détruire en petite quantité.

b) *Méthode au dimédon*

Nous avons utilisé le dimédon pour la recherche et le dosage du formol dans les solutions diluées oxydées 2 h. 30 et 23 heures de la page 120 et sur lesquelles on a déjà effectué le dosage de l'acide periodique à l'acide arsénieux. Un essai complémentaire relatif aux solutions concentrées de la même page, a également été pratiqué dans les mêmes conditions.

On ajoute aux différents essais, une quantité de dimédon en solution aqueuse à 0 gr. 40 pour 100, égale à 20 fois les quantités de formol escomptées (0 gr. 0015, 0 gr. 0030, 0 gr. 0045) : la précipitation du produit de condensation s'effectue en deux ou trois minutes. La formation des précipités étant en faveur de la présence du formol dans les solutions, on laisse en repos 24 heures, puis on les recueille sur de petits creusets de Gooch séchés et tarés ; on lave à l'eau distillée et l'on sèche à 110-115°, jusqu'à poids constant.

Les tableaux des pages 124 et 125 indiquent les résultats obtenus :

Etant donné que les précipités obtenus sont bien des produits de condensation du formol avec le dimédon, en raison de leur point de fusion voisin de $+ 189^{\circ}$, les résultats précédents montrent que, tous calculs effectués, une molécule de mannitol fournit une quantité de formol voisine de deux molécules. Toutefois, par rapport aux dosages effectués au moyen de l'iodomercurate de potassium sur les mêmes solutions, après un temps d'oxydation égal, on constate un déficit égal, en moyenne, à 14,4 pour 100 du poids de formol escompté, tandis que la méthode mercurielle donne des erreurs *par excès*. On pourrait expliquer ces résultats, en admettant que l'oxydation donne lieu, à côté du formol, à la formation de produits secondaires ou intermédiaires qui seraient plus réducteurs que le formol.

Les résultats obtenus en solutions concentrées précisent et confirment ceux obtenus en solutions diluées. Les erreurs sont voisines : 14,2 pour 100 dans le second cas, contre 14,5 dans le premier. En solution concentrée, les méthodes à l'acide

Cm ³ de solution de mannitol M/40 mis en œuvre (periode M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de solution de dimédon à 0,40 p. 100 intervenus	Poids en grammes du précipité de méthylènediméthone après 4 heures d'étuve à + 100-110°		Point de fusion du précipité de méthylène- diméthone (Théorie : + 188-189°)	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de mannitol (théorie : 2)	Erreur pour 100 gr. de formol dosés
			Trouvé	Théorie			
1	2 1/2	7,50	0,0125	0,0146	+ 188°	1,70	— 14,66
	23		0,0111			1,52	— 24,00
2	2 1/2	15,00	0,0264	0,0292	+ 188°	1,80	— 9,66
	23		0,0248			1,69	— 15,33
3	2 1/2	22,50	0,0384	0,0438	+ 188°	1,75	— 12,44
	23		0,0397			1,80	— 9,55

Cm ³ de solution de mannitol M/10 mis en œuvre (periode M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de solution de dimédon à 0,40 p. 100 intervenus	Poids en grammes du précipité de méthylènediméthone après 4 heures d'étuve à + 100-110°		Nombre de molécules de formol produites par une molécule de mannitol (théorie : 2)	Erreur pour 100 gr. de formol dosés
			Trouvé	Théorie		
0,25	20 1/2	7,50	0,0135	0,0146	1,84	— 8,00
	20		0,0238		1,62	— 18,66
	20 1/2	15,00	0,0261	0,0292	1,78	— 10,66
0,50	22		0,0235		1,60	— 19,66
	20		0,0388		1,76	— 11,55
	20 1/2	22,50	0,0400	0,0438	1,82	— 8,89
0,75	22		0,0331		1,51	— 24,44

arsénieux et au dimédon subsistent donc sans modification, à condition, toutefois, dans ce dernier cas, de rappeler l'importance du refroidissement du liquide dans l'eau glacée, au moment de la neutralisation et de l'agitation modérée au cours de la précipitation, pour ne pas s'exposer à obtenir des précipités difficiles à séparer, en raison de leur ténuité.

DOSAGE DE LA SOMME FORMOL + ACIDE FORMIQUE

Nous avons appliqué notre technique de dosage, telle qu'elle est indiquée pages 83 à 88, à 1 cm³ de mannitol M/40. Deux séries de dosages ont été effectuées : la première, à partir de 1 cm³ 50 de mannitol M/40, avant dilutions convenables, la seconde, à partir de 1 cm³ 50 de mannitol M/20. Nous rappelons, en effet, que pour la possibilité et la commodité d'application de la technique, nous avons décidé de ramener en toutes circonstances les dosages à la mise en œuvre de 10 cm³ de periodate M/40 pouvant oxyder au maximum, 2 cm³ de mannitol M/40. Pour avoir la certitude de l'existence d'un excès d'acide periodique, nous avons adopté l'intervention de 1 cm³ 50 de mannitol M/40 pour l'oxydation. En réalité, nos deux séries de dosages correspondent à des solutions de concentration variant du simple au double, au moment de l'oxydation, diluées ensuite convenablement, pour le dosage, de façon à correspondre à 10 cm³ de periodate M/40 et à 1 cm³ de mannitol M/40. Les résultats sont les suivants :

Cm ³ de solution de mannitol M/40 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de permanganate décinormal consommés (théorie : 4 cm ³)	Nombre de molécules de formol et d'acide formique produites par une molécule de mannitol (théorie : 6)
I	9 ²	3,75	5,62
		3,72	5,58
		3,61	5,41
	7 ²	3,80	5,8
		3,77	5,65

Ces chiffres sont voisins de ceux donnés par MALAPRADE ;

leur valeur moyenne est de 5,612. La moyenne des dosages du formol par le réactif de NESSLER étant de 1,971 molécule et celle au moyen du dimédon de 1,711 molécule, il en résulte qu'une molécule de mannitol fournit 3,64 à 3,90 molécules d'acide formique, selon que l'on établit la différence par rapport aux dosages mercurimétrique ou au dimédon.

Au cours des essais qui précèdent, nous avons donc montré, par l'emploi de l'acide arsénieux et de l'iodure de potassium en milieu acide, qu'une molécule de mannitol fixe, en 1 h. 30 environ, 5 atomes d'oxygène par action de l'acide periodique, en solution diluée ou concentrée. Des considérations théoriques, à l'aide de résultats analogues (obtenus par MALAPRADE) ainsi que la détermination des « fonctions acides » formées et le dosage du formol par la méthode de DŒUVRE, ont seuls permis à cet auteur de conclure à la présence de formol et d'acide formique dans le produit de l'oxydation du mannitol. Nous avons cependant déjà comblé partiellement cette lacune en utilisant l'acide arsénieux, spécifique de l'acide periodique, puis, en identifiant le formol et le dosant par l'emploi de l'iodomercurate de potassium en solution alcaline et surtout du dimédon, qui nous a permis de transformer le formol en produit de condensation cristallisé à point de fusion défini. Relativement à l'acide formique, nous n'avons pu, jusqu'ici, que le caractériser très imparfaitement à l'aide du permanganate de potassium en solution alcaline. C'est pourquoi nous allons, dès maintenant, nous efforcer de l'extraire des milieux où il a pris naissance, sous forme de sel de baryum, qui nous permettra de le caractériser et de le doser.

ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DE L'ACIDE FORMIQUE

Principe. — Cette opération, longue et délicate, est basée sur les principes suivants :

1°) On prépare une solution d'acide periodique, par action de l'acide sulfurique sur le periodate de baryum. Cette solution ne renferme, comme impuretés, qu'une faible quantité d'iodate et d'acide sulfurique qui seront éliminés ensuite.

2°) La solution d'acide periodique, récente et en excès, est employée à l'oxydation du mannitol, qui aboutit à la production de formol, acide formique et acide iodique.

3°) Ayant déterminé les quantités d'acide iodique et periodique résiduels, on les élimine par addition d'acide iodhydrique titré : les trois acides se trouvent éliminés, du même coup, à l'état d'eau et d'iode insoluble qu'on sépare. (Au cas où l'on aurait ajouté trop d'acide iodhydrique, on l'éliminerait à son tour, après dosage, à l'aide d'une solution titrée d'acide iodique). On obtient alors un liquide ne contenant plus que du formol, de l'acide formique et un petit excès d'acide sulfurique.

4°) On neutralise la solution par la baryte, qui fait passer l'acide sulfurique à l'état de sulfate insoluble qu'on sépare, et l'acide formique à l'état de formiate de baryum soluble et stable.

5°) On concentre la solution obtenue, d'abord au bain-marie, puis dans le vide sulfurique. A la fin de l'évaporation, des cristallisations fractionnées, judicieusement conduites, permettent d'isoler un sel de baryum cristallisé.

6°) Le produit isolé est alors caractérisé, comparativement à un formiate de baryum obtenu dans les mêmes conditions, ou à des solutions d'acide formique, selon le cas, par son aspect microscopique, sa teneur en baryum et ses réactions d'identité.

Tous calculs faits, si l'on veut obtenir 0 gr. 50 d'acide formique, par exemple, il faudra prendre 0 gr. 494 de mannitol et 2 gr. 608 d'acide periodique provenant de 5 gr. 68 de periodate de baryum. Comme il faut faire intervenir un excès d'acide periodique, on prendra 6 gr. 50 de periodate de baryum et 33 cm³ 40 d'acide sulfurique normal, pour en précipiter le baryum à l'état de sulfate et libérer l'acide periodique.

1°) *Préparation de la solution d'acide periodique.* — On pèse 6 gr. 50 de periodate de baryum qu'on pulvérise aussi finement que possible au mortier. On y ajoute alors, goutte à goutte, 33 cm³ 40 d'acide sulfurique normal, au moyen d'une burette graduée en vingtièmes de cm³, en agitant et triturant sans cesse, pour éviter la formation d'une couche insoluble de sulfate de baryum à la surface des particules de periodate alcalino-terreux. On poursuit longuement la trituration, puis on filtre sur verre poreux, pour éliminer le sulfate de baryum, dans une fiole jaugée de 100 cm³. On rince légèrement le mortier et le filtre avec quelques cm³ d'eau distillée qu'on joint au liquide déjà écoulé.

On obtient ainsi, extemporanément, une solution récente d'acide periodique, qu'on utilise à l'oxydation du mannitol.

Cette solution renferme, comme impureté, une petite quantité d'iodate qui ne gêne pas puisqu'il sera éliminé en même temps que l'acide iodique provenant de la réduction de l'acide periodique.

2°) *Oxydation du mannitol par l'acide periodique en excès.* — On ajoute, à la solution précédente, 0 gr. 494 de mannitol pur. Il se produit un échauffement notable. On refroidit dans un courant d'eau, puis on laisse en contact, en ayant soin de tenir le récipient bouché.

Au bout de 48 heures, environ, le liquide, abandonné à lui-même est devenu jaune brun. Il a acquis une odeur d'iode. On complète exactement le volume à 100 cm³.

Il s'agit maintenant d'éliminer l'acide periodique en excès et l'acide iodique qui a pris naissance.

3°) *Elimination de l'excès d'acide periodique et de l'acide iodique.* — On ajoute alors à la solution une quantité d'une solution titrée d'acide iodhydrique calculée de façon à réduire l'excès d'acide periodique et l'acide iodique résultant de la réaction. L'iode se précipite. On filtre. On lave. On obtient ainsi un liquide incolore représentant 0 gr. 4224 de mannitol : on complète exactement à 250 cm³ ; cette solution à réaction fortement acide au tournesol, est exempte d'acides iodhydrique, iodique et periodique ; elle ne contient plus, en principe, que du formol et de l'acide formique et, probablement, un petit excès d'acide sulfurique provenant de la solution d'acide periodique.

4°) *Neutralisation par la baryte.* — On verse donc, 20 cm³ 90 d'eau de baryte (quantité calculée d'après le titrage), goutte à goutte, dans la solution à neutraliser, au moyen d'une burette en vingtièmes de cm³ ; il se fait un précipité de sulfate de baryum. Le liquide final a une très légère réaction alcaline au papier de tournesol. On filtre, pour éliminer le sulfate de baryum, dans une capsule de porcelaine, en ayant soin de rincer le filtre avec de petites quantités d'eau distillée qu'on joint au liquide écoulé.

5°) *Concentration du soluté et isolement des produits d'oxydation.* — On commence par concentrer, au bain-marie bouillant, le liquide qui s'est recouvert d'une légère pellicule blan-

che formée probablement de carbonate de baryum, provenant du léger excès de baryte introduit. Quand le volume du liquide s'est réduit environ à 50 cm³, on le filtre sans pertes, sur un cristalliseur séché à + 100° et taré. On rince la capsule et le filtre avec une petite quantité d'eau qu'on joint au liquide filtré. On élimine ainsi la mince pellicule de carbonate de baryum, et l'on obtient un liquide parfaitement limpide, un peu jaunâtre, très faiblement alcalin au papier de tournesol (1).

On poursuit la concentration au bain-marie. Au bout d'un certain temps on perçoit une *odeur intense de formol* et le produit pique les yeux : cette observation confirme encore la présence du formol dans les produits d'oxydation du manitol.

Quand le volume du liquide est à nouveau réduit à 50 cm³, environ, on retire le cristalliseur du bain-marie et on laisse refroidir.

On poursuit alors la concentration d'abord dans le vide sulfurique obtenu au moyen d'une pompe à vide. On réalise ensuite une concentration plus lente dans une enceinte close, à la pression ambiante, en présence de déshydratant. On la laisse se poursuivre pendant 20 heures. Le volume du liquide est alors réduit à 3 ou 4 cm³ ; la solution est très légèrement jaunâtre ; elle est recouverte d'une faible pellicule blanche de carbonate de baryum et émet encore une forte odeur de formol. Une amorce de cristallisation paraissant s'établir au fond du cristalliseur et au sein du liquide, on retire le récipient de la cloche à vide, on le recouvre d'un verre de montre, et on laisse la concentration s'achever à l'air libre, après avoir réparti uniformément le résidu liquide primitivement réuni sur le pourtour du cristalliseur, sur le fond de ce dernier. Après quelques instants, environ 5 ou 10 minutes, on observe la formation de cristaux rayonnants, en raison de l'agitation légère qui a précédé et du refroidissement au contact de la paillasse. Par la suite, le volume des cristaux augmente de plus en plus, tandis que le liquide s'évapore.

Quand il est réduit à peu près à 1 cm³, on le décante sur un verre de montre taré, pour isoler les cristaux les plus purs

(1) Il eut été préférable (comme nous l'avons fait dans le cas de l'inositol) pour éliminer le faible excès de baryte, de traiter la solution par le gaz carbonique.

dans le cristalliseur. A l'aide d'un petit agitateur, on enlève le plus possible de ces cristaux, et on les dessèche à l'air libre, sur un papier filtre très épais qui absorbe les eaux-mères imprégnant les cristaux. Ils se trouvent ainsi purifiés et débarrassés de l'iode qui les imprégnait.

Au bout de 48 heures les cristaux sont répartis comme suit :

a) dans le cristalliseur : enduit blanc, peu épais, mal cristallisé ;

b) sur le papier filtre : majeure partie du résidu, formée de cristaux bien séparés, secs, blanc rosé ; recueillis sur un verre de montre taré, leur poids atteint 0 gr. 3405 ;

c) enfin, sur le verre de montre, reste un résidu jaunâtre, coloré par un peu d'iode qui était invisible quand le liquide occupait un grand volume, mais qui le devient, maintenant, par suite de la concentration.

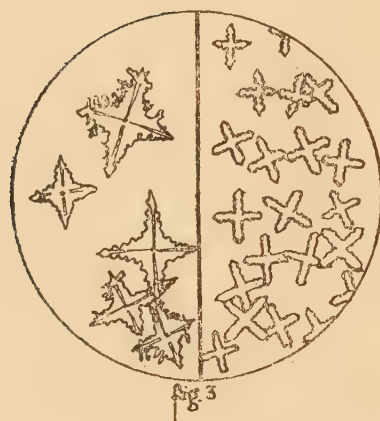
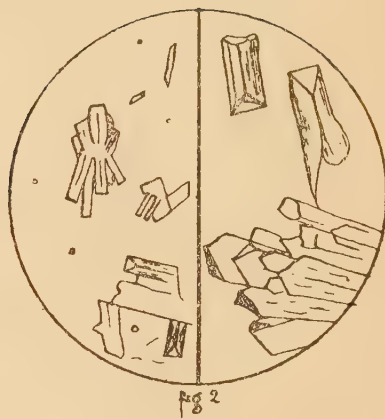
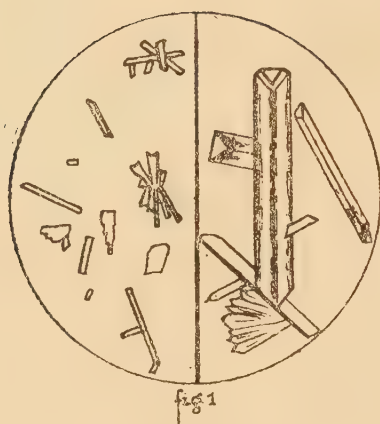
Cet enduit, mal cristallisé, est traité par une petite quantité d'eau, de même que le résidu blanc du cristalliseur. On filtre les deux solutions qu'on réunit dans un autre petit cristalliseur.

Au bout de cinq jours, les eaux-mères, complètement évaporées, ont abandonné un résidu cristallisé sensiblement incolore, formant des arborisations légèrement colorées en jaune sur les bords.

6°) *Identification des cristaux isolés.* — Pour toute certitude, et à titre comparatif, on commence par préparer un échantillon de formiate de baryum dans les conditions mêmes qui ont permis d'obtenir le produit à identifier, c'est-à-dire en saturant une solution d'acide formique par de l'eau de baryte dont on utilise en tout des volumes voisins du volume final du liquide précédent. La concentration et la dessiccation, sont effectuées de même. C'est ce produit qui constitue le formiate de baryum étalon, dont on va déterminer l'aspect microscopique, la teneur en baryum et les réactions d'identité, en opérant d'une façon semblable sur le produit isolé provenant de l'action de l'acide periodique sur le mannitol.

Aspect microscopique. — Les cristaux de formiate de baryum type, montés dans leur eau-mère, puis examinés au moyen des objectifs n^{os} 2 et 7, se présentent, au microscope, sous l'aspect de prismes quadratiques isolés, ou réunis en éventails simples ou doubles (figure 1 de la page 132).

Les cristaux à identifier (portion b, v. ci-dessus), montés dans



IDENTIFICATION DE L'ACIDE FORMIQUE.

Fig. 1 et 2 : Cristaux de formiate de baryum.

Fig. 3, 4, 5 et 7 : Cristaux de chlorure mercurieux.

de l'huile de cèdre et examinés dans les mêmes conditions que les premiers, affectent un aspect identique. Ils sont cependant un peu plus trapus, possèdent des arêtes moins nettes et sont le plus souvent réunis (figure 2, page 132).

Dosage du baryum. — Principe. — Dissoudre le produit dans l'eau, puis le traiter par un excès d'acide sulfurique. On obtiendra un précipité de sulfate qui servira à doser le baryum et une solution, contenant l'acide formique, sur laquelle on effectuera ultérieurement les réactions de ce corps amené à la concentration de 0,50 pour 100, après élimination de l'excès d'acide sulfurique au moyen de l'eau de baryte.

Tous calculs effectués, il faudra prendre :

Produit à identifier (b) ou formiate de baryum type: 0 gr. 15, représentant 0 gr. 1539 SO^4Ba et 0 gr. 0607 $\text{H} - \text{COOH}$.

Eau distillée	8 cm^3 6
Acide sulfurique normal.....H....	2 cm^3

(théorie 1 cm^3 32).

Eau de baryte (11 cm^3 12 = 5 cm^3 $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}$) 1 cm^3 5
(correspondant à un excès de 0 cm^3 68 $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}$).

Application. — On effectue le dosage du baryum selon les données classiques, à l'ébullition. Après repos de 24 heures, on recueille les précipités sur filtre équilibrés, préalablement desséchés à + 100°. On a soin de conserver les eaux-mères pour la caractérisation de l'acide formique.

Après dessiccation complète, le poids du précipité provenant du sel de baryum à identifier est de 0 gr. 1533, celui du formiate type étant de 0 gr. 1562 (théorie : 0 gr. 1539). Les pourcentages correspondants en baryum sont de 60 gr. 091 pour le produit à déterminer et de 61 gr. 228 pour le formiate type (théorie : 60 gr. 3524).

Ces résultats sont très voisins, et permettent déjà d'identifier le produit isolé. Il nous reste à compléter cette première détermination par la recherche des caractères d'identité de l'acide formique.

Recherche des réactions d'identité de l'acide formique. — On opère sur les eaux-mères résiduelles du dosage du baryum, dont on neutralise l'excès d'acide sulfurique par addition de 1 cm^3 5 d'eau de baryte. On filtre, pour éliminer le sulfate de baryum précipité. On traite la solution par un léger courant

de gaz carbonique pour éliminer l'excès possible de baryte : il se fait un précipité à peine sensible. On filtre de nouveau.

On obtient ainsi, théoriquement, deux solutions renfermant 0 gr. 0607 d'acide formique pour 12 cm³ 1, soit 0 gr. 005 par cm³. Or, 1 cm³ d'acide formique décimormal correspond à 0 gr. 0046 H — C^{OO}H. Donc, les solutions obtenues sont comparables à une solution décimormale d'acide formique qui servira d'étalon.

1^{re} réaction d'identité. — « Si à quelques cm³ de solution
« d'acide formique on ajoute autant de gouttes de solution
« de bleu de méthylène à 1 pour 5000, que de cm³ de liquide
« formique dans le cas des grandes dilutions, en ayant soin
« de doubler ou de tripler cette dose pour les concentrations
« plus élevées (au-dessus de 1 pour 100) ; si on porte à l'ébul-
« lition, et aussitôt après, si on ajoute autant de gouttes d'une
« solution de bisulfite de soude à 36°-40° Baumé qu'on a mis
« en œuvre de cm³ de liquide formique ; enfin, si l'on agite,
« on voit le mélange bleu se décolorer rapidement, par suite
« de la formation préalable d'acide hydrosulfureux, dont le
« pouvoir décolorant, est, comme on le sait, considérable. La
« décoloration observée est d'autant plus rapide que le liquide
« essayé est plus riche en acide formique. » (DENIGÈS) (14).

Nous avons effectué cette réaction sur 2 cm³ d'eau distillée (témoin), 2 cm³ de solution d'acide formique décimormal, 2 cm³ de solution provenant du formiate de baryum type, enfin, 2 cm³ de solution provenant du sel de baryum à identifier. On a obtenu une décoloration immédiate dans tous les cas, excepté avec l'eau distillée, et un léger précipité blanc dans les deux derniers tubes.

2^{ème} réaction d'identité. — « Pour les grandes dilutions
« d'acide formique, on met dans un tube à essai 1 cm³ d'une
« solution saturée d'acétate de sodium, 1 cm³ de solution de
« chlorure mercurique à 1 gr. 50 pour 100 environ (la solu-
« tion N/10 convient très bien) et on ajoute 2 cm³ de solution
« formique. On agite, on porte au bain-marie d'eau bouil-
« lante pendant dix minutes, et, après refroidissement, on
« examine au microscope : on observe des cristallites en croix
« ou en X, même avec moins de 0 gr. 001 d'acide formique
« dans la prise d'essai », par suite de la formation de chlo-
« rure mercurieux. (DENIGÈS) (14).

Nous avons effectué d'abord deux essais préliminaires avec,

d'une part, 2 cm³ de solution saturée de chlorure mercurique et 4 cm³ de solution d'acide formique environ N/2, d'autre part, 1 cm³ de solution saturée d'acétate de sodium, 1 cm³ de solution saturée de chlorure mercurique et 2 cm³ de solution d'acide formique environ N/2. Les cristaux obtenus, examinés au moyen d'un objectif n° 7 sont reproduits page 132, figure 3. Les plus petits sont ceux obtenus en présence d'acétate de sodium.

Nous avons réalisé ensuite, selon la technique indiquée, des essais avec 2 cm³ d'acide formique décinormal, 2 cm³ de solution provenant du formiate de baryum type et 2 cm³ de solution provenant du sel de baryum à identifier. On a obtenu, dans les trois cas, d'abondants précipités blancs d'autant moins considérables, cependant, qu'on passe du premier au second et du second au troisième.

Au microscope, avec un objectif n° 7, les trois précipités présentent le même aspect en forme d'X, mais non de croix, même avec l'acide formique décinormal. Tout au plus, peut-on dire, que le précipité fourni par la solution à identifier, montre des cristaux un peu plus petits que les deux autres.

La figure 4, page 132, représente, dans sa partie gauche, les cristaux obtenus avec l'acide formique et, dans sa partie droite, les cristaux fournis par la solution provenant du formiate de baryum type (objectif n° 7).

La figure 5, page 132, montre les cristaux se rapportant à la solution provenant du sel de baryum à identifier observés avec l'objectif n° 2 (partie gauche) et l'objectif n° 7 (partie droite).

3° *réaction d'identité*. — « A chaud, l'acide formique réduit « l'azotate d'argent qui brunit, par insolubilisation d'argent « métallique. La même réaction se produit avec les formiates légèrement acidulés par l'acide acétique ». (DENIGÈS) (14).

Avec 2 cm³ d'azotate d'argent décinormal et 2 cm³ d'acide formique décinormal, nous avons obtenu un précipité blanc opalescent. Avec 4 cm³ d'acide formique décinormal il s'est formé un précipité brunâtre avec production d'un léger dépôt d'argent à la longue.

Avec 2 cm³ d'azotate d'argent décinormal et 2 cm³ de solution provenant du formiate de baryum type, on a observé un

précipité noir avec dépôt d'argent, sans addition d'acide acétique.

Enfin, 2 cm³ d'azotate d'argent décinormal ont fourni, avec 2 cm³ de solution provenant du sel de baryum à identifier, un précipité brun, avec dépôt d'argent un peu moins abondant que dans le cas précédent. Donc, le produit examiné contient de l'acide formique.

Nous avons également étudié l'action des produits isolés sur le perchlorure de fer qui donne, avec les formiates neutres, « une coloration rouge, avec précipité ocreux à l'ébullition ». (DENIGÈS) (14). Faute d'une quantité suffisante de précipité à analyser, nous n'avons pu rechercher la production d'oxyde de carbone, ni de formiate d'éthyle.

L'ensemble des dosages et réactions qui précèdent ont été effectués sur quinze centigrammes de produit.

Conclusions. — Etant donnés :

1°) l'aspect cristallin du précipité isolé, identique à celui du formiate de baryum ;

2°) le pourcentage en baryum de ce même précipité, également identique à celui du formiate de baryum ;

3°) enfin, la présence d'acide formique dans le produit de l'action de l'acide sulfurique sur le sel de baryum isolé, on est en mesure d'affirmer que :

a) le précipité isolé renferme de l'acide formique et du baryum, ce métal étant combiné à l'acide dans les proportions mêmes où il entre dans la composition du formiate de baryum ;

b) l'acide formique caractérisé provient de l'oxydation du mannitol sous l'influence de l'acide periodique en excès.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Les expériences effectuées précédemment, pour déterminer la nature des produits d'oxydation du mannitol sous l'influence de l'acide periodique en excès, nous ont permis de déceler la présence du formol et de l'acide formique.

Le formol a été caractérisé par son odeur, d'une façon très nette, par son pouvoir réducteur vis-à-vis du réactif de Nessler et du permanganate de potassium en milieu alcalin, enfin, par sa combinaison avec le dimédon.

L'acide formique a été isolé sous forme de sel de baryum dont l'analyse a indiqué la présence du baryum en quantité sensiblement égale au pourcentage théorique. L'emploi du microscope a montré l'identité du sel isolé avec les cristaux de formiate de baryum. Enfin, l'acide formique a été caractérisé par son pouvoir réducteur sur le permanganate de potassium, le bisulfite de sodium, le chlorure mercurique et l'azotate d'argent.

Du point de vue quantitatif, l'emploi du réactif de NESSLER a indiqué la production moyenne de 1,97 molécule de formol par molécule de mannitol contre 1,71 molécule, par emploi du dimédon.

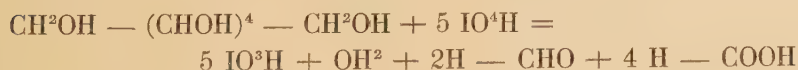
Le permanganate de potassium en solution alcaline nous a fourni des résultats indiquant une production moyenne de 5,61 molécules de formol + acide formique, soit 3,64 à 3,90 molécules d'acide formique suivant que l'on retranche de la somme formol + acide formique, le formol dosé à l'iodomercure ou au dimédon.

Ces déterminations ont été complétées par la mesure du nombre d'atomes d'oxygène fixés par une molécule de mannitol, au moyen de l'iodure de potassium en milieu acide et de l'acide arsénieux.

Le premier procédé a montré que l'oxydation du mannitol était complète, en solution diluée ou concentrée, au bout de de 1 h. 30, à la température de + 16° et s'accompagnait de la fixation de 4,81 à 4,86 atomes d'oxygène.

Enfin, l'emploi de l'acide arsénieux, en solutions diluées ou concentrées, a indiqué une fixation moyenne de 4,94 atomes d'oxygène par molécule de mannitol.

Ces résultats confirment donc et précisent les conclusions de MALAPRADE, relativement au mannitol, dont l'oxydation, par l'acide periodique, consomme 5 atomes d'oxygène avec production de 2 molécules de formol et 4 molécules d'acide formique. Elle répond à l'équation suivante :



Remarquons que cette équation traduit la réaction dominante, qui doit être accompagnée de réactions secondaires, peu sensibles dans le cas du mannitol, il est vrai, mais mises en

évidence par le dosage du formol, selon que l'on emploie le dimédon ou le réactif de NESSLER pour le déterminer.

Ayant ainsi vérifié en détails la réaction de MALAPRADE sur le mannitol, nous allons, dans un second chapitre, poursuivre ce contrôle sur le glycol et étendre l'action de l'acide périodique à d'autres polyalcools non étudiés par MALAPRADE, dulcitol, volémitol et inositol.

CHAPITRE II

Vérification et extension de la réaction de Malaprade à d'autres polyalcools.

Principes généraux. — Sauf indication contraire, nous aborderons désormais l'étude de tous les corps cités, comme si nous ignorions le nombre d'atomes d'oxygène qu'ils sont susceptibles de fixer sous l'action de l'acide periodique. Mais, pour la possibilité du travail, nous poserons comme générales les conclusions de MALAPRADE, en admettant une *oxydation maxima*, c'est-à-dire que pour n atomes de carbone, il se fixera $n - 1$ atomes d'oxygène provenant du même nombre de molécules d'acide periodique.

On en déduira facilement combien une molécule du corps considéré exige de molécules de periodate pour être totalement oxydée et, par suite, le nombre de cm^3 de solution de periodate, en général M/10, nécessaires pour oxyder un volume donné de solution titrée du corps en étude.

Le calcul montre que :

1.000 cm^3 de periodate M/10 oxydent 1.000 cm^3 de solution M/10 d'un corps C^2 .

1000 cm^3 de periodate M/10 oxydent 1000 cm^3 de solution M/20 d'un corps C^3 .

1000 cm^3 de periodate M/10 oxydent 1000 cm^3 de solution M/30 d'un corps C^4 .

1000 cm^3 de periodate M/10 oxydent 1000 cm^3 de solution M/40 d'un corps C^5 .

1000 cm^3 de periodate M/10 oxydent 1000 cm^3 de solution M/50 d'un corps C^6 .

1000 cm^3 de periodate M/10 oxydent 1000 cm^3 de solution M/60 d'un corps C^7 .

On opérera toujours avec un excès de periodate, dans la proportion de 1000 cm^3 de periodate M/10 pour 800 cm^3 , au maximum, de solution à oxyder, soit 5 cm^3 pour 4. Par suite,

en général, et sauf indication contraire, les mélanges effectués dans des ERLÉNMEYER de 100 cm³ bouchés au liège, auront la composition suivante :

Solution de periodate de sodium M/10	5 cm ³ .
— d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	2 cm ³
— de polyalcool M/10 à M/60 (selon le nombre d'atomes de carbone)	0 cm ³ , 2 cm ³ , ou 4 cm ³ .

Le mélange sans polyalcool correspond à un témoin; on en réalisera deux, et trois de chacun des mélanges avec 2 et 4 cm³ de solution de polyalcool.

Sauf indication spéciale, toutes les solutions titrées des corps à fonctions alcools étudiés, s'obtiendront en dissolvant le produit pesé à la balance de précision dans de l'eau soigneusement distillée au laboratoire, puis complétant au volume voulu, en général 50 cm³, dans un ballon jaugé. Les solutions ainsi préparées seront conservées sous taluol.

D'une façon générale, nous mesurerons le degré d'oxydation, le plus souvent, au moyen de l'acide arsénieux, et, plus rarement, à l'aide de l'iodure de potassium en présence d'acide sulfurique. En cas d'attaque, nous rechercherons le formol par le dimédon et le réactif de NESSLER, le dimédon étant ajouté en tenant compte de ses conditions d'emploi et en supposant, pour toutes garanties, qu'il se forme autant de molécules de formol qu'il y a d'atomes de carbone dans le polyol considéré. Si le résultat est positif, nous doserons le formol au moyen des deux réactifs cités. Les deux chiffres devront concorder si le formol est seul intervenu. Le dimédon donnant lieu à la formation d'un précipité fondant à +188°-189° suffira à caractériser le formol. Au cas où les chiffres obtenus par mercurimétrie seraient plus élevés qu'avec le dimédon, ou encore, au cas où ce dernier indiquerait une recherche négative du formol, le résultat étant positif avec l'iodomercurate de potassium alcalin, il faudra attribuer le fait à des corps réducteurs autres que le formol. Enfin, s'il y a lieu, nous doserons l'acide formique au permanganate, sans plus, ce corps pouvant être isolé comme dans le cas du mannitol.

Au point de vue des caractères de pureté des polyalcools étudiés dans ce chapitre, nous avons utilisé l'échantillon de glycol étudié par M. P. AMBERT, dans son travail sur l'« Entraînement des sucres et des polyols par le sulfate de cuivre

et la baryte » (2). Quant au dulcitol et au volémitol, ces échantillons nous ayant été obligeamment procurés par M. le Professeur HÉRISSEY, que nous tenons à remercier ici, nous nous sommes seulement assuré de leur point de fusion (dulcitol : 187°-188°) (théorie : 188°5) (volémitol : 152°-153°) (théorie : 151°-153°). Enfin, l'inositol a été préparé et caractérisé dans la seconde partie de ce travail à laquelle nous renvoyons.

Glycol.



Dosage de l'acide periodique. — Méthode de MALAPRADE. — En raisonnant comme il a été dit page 139, on calcule facilement que 20 cm³ de periodate de sodium M/40 à 7 gr. 35 pour 1000 peuvent oxyder, au maximum, 20 cm³ de solution de glycol M/40 à 1 gr. 55 pour 1000. Par suite, 20 cm³ de periodate M/40 constitueront un excès suffisant vis-à-vis de 15 cm³ de glycol M/40.

On prépare donc le mélange suivant :

Solution de periodate trisodique neutralisée M/40..	60 cm ³ .
— d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	3 cm ³ .
— de glycol M/40	45 cm ³ .
Eau distillée	12 cm ³ .

Il permet trois prélèvements de 40 cm³, correspondant chacun à 20 cm³ de periodate M/40 et à 15 cm³ de glycol M/40.

Ayant réalisé un témoin identique au mélange précédent, on procède au dosage de l'acide periodique selon la technique classique, comme pour le mannitol.

Les résultats sont les suivants :

Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décinormal consommés (théorie : 7 cm ³ 50)	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de glycol
44	7,27	0,069
	7,31	0,974
	7,33	0,977

Ces chiffres montrent que :

1°) L'oxydation du glycol par l'acide periodique est complète en 44 heures. MALAPRADE, d'ailleurs, a établi qu'un contact de 6 h. suffisait.

2°) L'oxydation maxima correspond à la consommation de 0,969 à 0,977 molécule d'acide periodique ou atome d'oxygène, chiffres comparables à ceux de MALAPRADE.

Dosage du formol. — a) *Méthode mercurimétrique.* — Nous rappelons ici des dosages effectués au moment où nous avons établi la technique de dosage du formol sur le produit de l'action de l'acide periodique sur le carbonate de manganèse, le liquide obtenu ayant servi au dosage du formol par le réactif de NESSLER et le permanganate.

Le mélange initial comportait 3 cm³ de glycol M/40, 10 cm³ de periodate M/40, 1 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100 et 4 cm³ d'eau distillée pour un total de 18 cm³. Le témoin était constitué de même, à l'exception du glycol, qu'on a remplacé par un égal volume d'eau distillée. Après 44 heures d'évolution, on a prélevé 18 cm³ de liquide, qu'on a additionné de 8 cm³ de solution de carbonate de sodium à 286 pour 1000 et 4 cm³ de sulfate de manganèse à 1 pour 100, puis centrifugé. C'est sur 10 cm³ de la liqueur surnageante, correspondant théoriquement à 0 gr. 0015 de formol provenant de 1 cm³ de glycol M/40 qu'on a dosé le formol mercurimétriquement. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Cm ³ de solution de glycol M/40 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décinormal consommés (théorie: 1 cm ³)	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de glycol
1	48	0,89	1,78
		0,84	1,68
		0,84	1,69

Les chiffres obtenus sont inférieurs à celui donné par MALAPRADE (1,94).

b) *Méthode au permanganate.* — Ce dosage a été effectué sur 20 cm³ du précédent liquide centrifugé, correspondant à

2 cm³ de glycol M/40, selon la technique connue. Les résultats sont les suivants :

Cm ³ de solution de glycol M/40 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de permanganate décimal consommés (théorie : 4 cm ³)	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de glycol (théorie : 2)
2	44	3,45	1,725
		3,31	1,655
		3,31	1,655
	24	3,34	1,670
		3,21	1,605

Il y a coïncidence avec les résultats fournis par le réactif de NESSLER, ce qui exclut la présence de l'acide formique, mais les résultats demeurent inférieurs à celui de MALAPRADE.

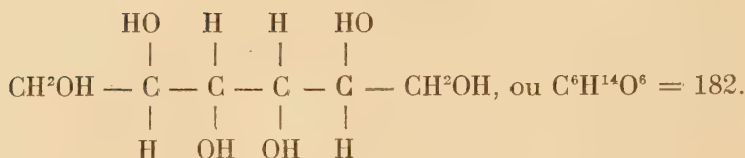
Conclusions. — *Sous l'influence de l'acide periodique, à froid, une molécule de glycol consomme un atome d'oxygène. D'après MALAPRADE, cette oxydation donne naissance à 2 molécules de formol uniquement, le glycol ne présentant pas de fonction alcool secondaire. S'il en est bien ainsi, quant à la production du seul formol, comme le montre la coïncidence des dosages mercurimétrique et au permanganate, sa production est inférieure à 2 molécules et n'atteint, en réalité, que 1,7 molécule, en moyenne. La réaction principale peut cependant s'écrire :*



Nous allons maintenant, aborder avec le dulcitol, toute une série de corps dont l'étude est entièrement originale.

Extension de la réaction de Malaprade.

Dulcitol.



L'oxydation de ce polyalcool par l'acide periodique a été examinée dans les conditions indiquées page 139, à la température de + 21°, sur une solution M/50, à 3 gr. 64 pour 1000.

Dosage de l'acide periodique. — *Méthode à l'acide arsénieux.* — Les résultats sont les suivants :

Cm ³ de solution de dulcitol M/50 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décimal consommés	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de dulcitol
2	1	3,89	4,862
4		7,63	4,768
2	2	3,83	4,78
4		7,76	4,85
2	24	3,91	4,887
4		7,37	4,606

On en déduit que l'acide periodique oxyde complètement le dulcitol en une heure, et qu'une molécule de dulcitol fixe, dans ces conditions, près de 5 atomes d'oxygène.

Il y a lieu, par suite, de rechercher le formol ou les produits réducteurs, dans le liquide d'oxydation.

Recherche et dosage du formol. — a) *Méthode au dimédon.* — Si l'on emploie ce réactif en s'inspirant du principe de la page 140, on obtient d'abondants précipités analogues à la méthylènediméthone, immédiatement. Leur pesée, dans les conditions qui ont été indiquées, fournit les résultats suivants :

Cm ³ de solution de dulcitol M/50 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de solution de dimédon à 0,40 p. 100 intervenus	Poids en grammes du précipité de méthylène-diméthone après 3 heures d'étuve à + 100°	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de dulcitol
2	1	72	0,0410	1,755
4	2	36	0,0216	1,849
	24		0,0215	1,840

Une molécule de dulcitol produit donc près de 2 molécules de formol.

b) *Méthode mercurimétrique.* — En appliquant la technique connue aux essais restants, il se produit immédiatement une abondante réduction. Le tableau ci-dessous indique les résultats trouvés :

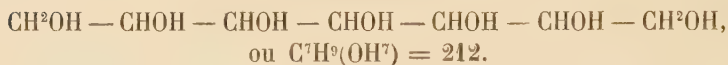
Cm ³ de solution de dulcitol M/50 mis en œuvre (periodate M/10).	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'iode décimal consommés.		Nombres de molécules de formol produites pour une molécule de dulcitol
		Trouvé	Théorie	
2	1	1,52	1,6	1,900
4	2	3,03	3,2	1,893

On en déduit qu'une molécule de dulcitol fournit sensiblement deux molécules de formol.

Conclusions. — *Sous l'influence de l'acide periodique, une molécule de dulcitol consomme 5 atomes d'oxygène, en réduisant 5 molécules d'acide periodique; l'oxydation est complète en une heure; elle s'accompagne de la formation de près de 2 molécules de formol mis en évidence au moyen du dimédon et de l'iodomercurate de potassium alcalin. Il y a concordance entre les résultats fournis par ces deux réactifs.*

Le dulcitol se comporte donc comme ses isomères (mannitol) et ses homologues inférieurs. La règle générale formulée par MALAPRADE s'y applique exactement.

Volémitol.



L'action de l'acide periodique sur le volémitol a été étudiée dans les conditions indiquées page 139, à la température de + 19°-20°, sur une solution M/60, à 3 gr. 533 pour 1000.

Dosage de l'acide periodique. — Méthode à l'acide arsénieux.
— Le dosage de l'acide periodique en excès, au moyen de l'acide arsénieux, sur chacun des couples d'essais et les témoins, conduit aux résultats suivants :

Cm ³ de solution de volémitol M/60 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décimormal consommés	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de volémitol
2	1	3,99	5,984
		3,92	5,88
4		7,94	5,955
		7,65	5,737
2	2	4,04	6,06
		3,93	5,895
4		7,95	5,962
		7,70	5,775
2	3	3,92	5,88
4		7,71	5,782
2	24	4,01	6,015
4		8,01	6,007

Il résulte de ces dosages que l'acide periodique oxyde complètement le volémitol en une heure, et qu'une molécule de volémitol fixe, dans ces conditions, 6 atomes d'oxygène.

Il y a lieu, par suite, de rechercher le formol ou les produits réducteurs, dans le liquide d'oxydation.

Recherche et dosage du formol. — a) *Méthode au dimédon*. — L'application du principe de la page 140, montre que, dans ces conditions, il se forme, immédiatement, d'abondants précipités analogues à la méthylènediméthone. Leur pesée, selon la technique connue, conduit aux résultats ci-dessous :

Cm ³ de solution de volémitol M/60 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de solution de dimédon à 0,40 p. 100 intervenus	Poids en grammes du précipité de méthylènediméthone après 3 heures d'étuve à + 100°	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de volémitol
4	1	70	0,0348	1,787
			0,0346	1,777
2	2	35	0,0165	1,695
			0,0169	1,736
2	3		0,0175	1,797
4	24	70	0,0334	1,715

Une molécule de volémitol fournit donc environ 2 molécules de formol.

b) *Méthode mercurimétrique*. — En appliquant la technique connue, on observe une abondante réduction immédiate. Le dosage du mercure réduit conduit aux résultats suivants :

Cm ³ de solution de volémitol M/60 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décimal consommés	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de volémitol
2	1	0,89	1,335
		1,81	2,715
4	2	2,06	1,545
		2,26	1,695
2	24	2,36	3,54

Le nombre de molécules de formol produites apparaît donc ici comme très inconstant.

Conclusions. — *Sous l'influence de l'acide periodique, une molécule de volémitol consomme 6 atomes d'oxygène en ré-*

duisant 6 molécules d'acide periodique ; l'oxydation est complète en une heure. Parmi ses produits d'oxydation, le volémitol donne naissance à du formol mis en évidence, d'une part, et surtout, au moyen du dimédon, d'autre part, au moyen de l'iodomercurate alcalin. Mais si le dosage du formol par le dimédon donne des résultats très constants, indiquant la production d'une quantité de formol assez voisine de 2 molécules (environ 1,75 mol.) pour une molécule de volémitol, le dosage mercurimétrique, au contraire, malgré la multiplicité des essais, donne des résultats aberrants, le plus souvent supérieurs à ceux obtenus à l'aide du dimédon.

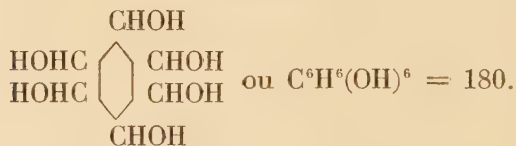
Si la détermination de la consommation en oxygène cadre bien avec les conclusions de MALAPRADE, le dosage du formol par le dimédon montre, comme dans le cas du mannitol, un déficit de 12 % sur la théorie, et le dosage par mercurimétrie oblige à admettre la présence, à côté du formol, d'autres produits réducteurs en quantités variables.

Ces faits passent inaperçus quand on emploie exclusivement la technique de MALAPRADE.

Les homologues inférieurs ne présentant pas les irrégularités constatées avec le volémitol, nous attribuons ces constatations, dans le cas du volémitol, à l'accumulation d'un grand nombre de fonctions alcool dans cette chaîne carbonée.

Examinons, maintenant, avec l'inositol, le cas d'une chaîne non plus ouverte, mais fermée.

Inositol



DOSAGE DE L'ACIDE PERIODIQUE EN FONCTION DE LA DURÉE DE L'OXYDATION

a) Méthode de MALAPRADE

En supposant que les conclusions générales formulées par MALAPRADE pour les polyalcools acycliques de C² à C⁶ s'appliquent à l'inositol, nous admettons, *a priori*, que son oxy-

dation par l'acide periodique conduit à la consommation de 6 molécules d'acide periodique, par suite, à la fixation de 6 atomes d'oxygène, avec production de 6 molécules d'acide formique exclusivement.

Par suite, 20 cm³ de solution de periodate M/40, par exemple, pourront oxyder, au maximum, 20 cm³ de solution d'inositol M/240 à 0 gr. 75 pour 1000.

En conséquence, pour effectuer un certain nombre de prélèvements au bout de temps déterminés, on prépare le mélange suivant :

Solution de periodate trisodique neutralisée M/40	340 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	17 cm ³
Solution d'inositol M/240	255 cm ³
Eau distillée	238 cm ³

Le liquide obtenu permet 17 prélèvements de 50 cm³ chacun, correspondant à 20 cm³ de periodate de sodium M/40 et 15 cm³ d'inositol M/240.

On réalise également un mélange témoin dans les mêmes conditions que le précédent, mais on y remplace la solution d'inositol par un égal volume d'eau.

On opère à la température de + 12°.

a) On titre d'abord, à l'hyposulfite, l'iode libéré par action de 6 cm³ d'iodure de potassium à 20 pour 100, sur 50 cm³ de mélange témoin, après, 0,1/2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 20 1/2, 23, 24 et 37 heures de contact.

b) Au bout de temps égaux, on opère de même avec 50 cm³ de solution d'inositol en cours d'oxydation.

On constate, incidemment, qu'après 3 à 4 heures de contact, cette solution commence à brunir, par suite de la mise en liberté d'une petite quantité d'iode, facile à caractériser par agitation avec du chloroforme, qui se colore en violet. Le fait peut s'expliquer en supposant que l'acide iodique ou l'acide periodique agissent à froid en présence d'acide sulfurique, sur les produits d'oxydation de l'inositol, pour donner lieu à une libération d'iode.

Nous verrons ultérieurement que cette mise en liberté d'iode se rencontrera d'une façon suffisamment constante pour que l'on consacre, alors, une partie de ce chapitre à l'étude de sa genèse.

Quoi qu'il en soit, la différence entre les deux lectures d'hypo-
posulfite indique la quantité d'acide periodique réduit
(page 78). En appliquant la formule $\frac{v \times M}{20 \times V \times p}$, on en déduit
facilement le nombre d'atomes d'oxygène fixés par une molé-
cule d'inositol. On obtient ainsi les résultats qu'exprime le
tableau suivant :

Composition et caractères du mélange	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décinormal consommés (théorie : 7 cm ³ 50)	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'inositol
Inositol M/240. Periodate M/40. Température : + 12°.	1/2	0,43	0,344
	1	1,26	1,008
	2	2,36	1,888
	3	2,56	2,048
	4	2,93	2,344
	5	3,48	2,784
	6	4,03	3,224
	7	4,43	3,544
	8	4,65	3,720
	9	5,03	4,024
	10	5,26	4,208
	20	6,55	5,240
	21 1/2	6,60	5,280
	23	6,56	5,248
	24	6,62	5,296
	24	6,39	5,112
	37	6,98	5,584

L'examen du tableau ci-dessus montre qu'une molécule
d'inositol consomme entre 5 et 6 atomes d'oxygène, sous l'in-
fluence de l'acide periodique. L'oxydation paraît complète
entre 20 et 24 heures. Mais, le manque de précision des résul-
tats ne permet pas encore de poser des conclusions formelles.
Nous pouvons cependant espérer trouver confirmation et pré-

cision des faits observés par l'emploi comparatif des méthodes de MALAPRADE et à l'acide arsénieux.

b) Méthodes de MALAPRADE et à l'acide arsénieux

On prépare trois mélanges et un témoin unique, permettant d'effectuer chacun deux prélèvements après 22 heures de contact, temps au bout duquel l'oxydation paraît complète, et après 44 heures, pour s'assurer des modifications qui peuvent se produire après une durée double de contact. En tenant compte de la quantité maximum d'inositol que peuvent oxyder 20 cm³ de periodate M/40, soit 20 cm³, on a réalisé des volumes suffisants de mélanges proportionnels à celui-ci :

Solution de periodate trisodique M/40	20 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	2 cm ³
Solution d'inositol M/240	<i>n</i> cm ³
Eau distillée q. s. pour	50 cm ³

n étant égal à 0, 5, 10 et 17.

Comme précédemment, on a observé, au bout de 22 heures, l'apparition d'une coloration brune, d'autant plus marquée, que le mélange renfermait plus d'inositol à l'origine. Après 44 heures, les colorations se sont atténuées ; cette coloration était nulle pour le mélange renfermant 5 cm³ d'inositol pour 50.

L'emploi des méthodes de MALAPRADE et à l'acide arsénieux fournit les résultats suivants :

Méthode de Malaprade	Cm ³ de solution d'inositol M/240 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décimormal consommés		Nombre d'atomes d'oxygène consommés pour une molécule d'inositol
			Trouvé	Théorie (pour 6 atomes O)	
17		22	8,05	8,50	5,682
		44	8,37		5,908
10		22	4,99	5,00	5,988
5		22	2,53	2,50	6,072
		44	2,53		6,072

Méthode à l'acide arsénieux	Cm ³ de solution d'inositol M/240 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés		Nombre d'atomes d'oxygène consommés pour une molécule d'inositol
			Trouvé	Théorie (pour 6 atomes O)	
	17	22	7,47	8,50	5,272
		44	7,31		5,160
	10	22	4,65	5,00	5,580
		44	4,70		5,640
	5	22	2,51	2,50	6,024
		44	2,38		5,712

Par conséquent :

1°) L'oxydation de l'inositol par l'acide periodique appréciée tant au moyen de l'iodure de potassium en milieu acide, qu'à l'aide de l'acide arsénieux, est achevée au bout de 22 heures. Après 44 heures, elle ne subit pas de modifications sensibles.

2°) L'oxydation complète correspond à la consommation de 6 atomes d'oxygène. Il ressort nettement de l'examen du tableau précédent que pour parvenir à cette fixation, il faut utiliser un grand excès d'acide periodique, par rapport à l'inositol mis en œuvre. L'oxydation paraît plus marquée lorsqu'on l'apprécie par la méthode au mélange acide sulfurique-iodure plutôt qu'à l'aide de l'acide arsénieux.

3°) Enfin, les résultats obtenus précisent et confirment ceux du tableau de la page 150.

Il semble donc que l'oxydation de l'inositol soit complète au bout de 22 heures et s'accompagne de la fixation de 6 atomes d'oxygène par molécule d'inositol. Il nous reste à déterminer si le maximum d'oxygène consommé n'est pas atteint pour une durée de contact supérieure à 10 heures, mais inférieure à 22 heures, l'oxydation de 15 cm³ d'inositol M/240 étant déjà connue entre 0 et 10 heures (tableau page 150).

Dans ce but, nous allons étudier, au moyen de l'acide arsénieux, l'évolution, en fonction du temps, de solutions d'inositol intervenant en quantités variables ; cette opération complètera les résultats antérieurs, dont l'ensemble permettra l'établissement des courbes d'oxydation de l'inositol.

c) *Méthode à l'acide arsénieux.*

On prépare 550 cm³ de chacun des quatre mélanges correspondant aux suivants :

Solution de periodate trisodique M/40	20 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	2 cm ³
Solution d'inositol M/240	n cm ³
Eau distillée q. s. pour	50 cm ³

n étant égal à 0, 5, 10 et 15.

Comme d'habitude, on prélève 50 cm³ de chacun des 4 mélanges, heure par heure, entre 11 et 20 heures de contact et on procède au dosage de l'acide arsénieux en excès comme il a été dit page 18.

Remarque. — Là encore, on observe, au bout de 10 heures, l'apparition d'iode libre subsistant encore après 24 heures, en quantité, d'autant plus sensible que ce mélange considéré renfermait plus d'inositol au début de l'oxydation.

Résultats. — Les résultats sont exprimés dans le tableau de la page 154.

Il résulte du calcul de la consommation du nombre d'atomes d'oxygène, que l'oxydation de l'inositol par l'acide periodique, appréciée au moyen de l'acide arsénieux, est d'autant plus grande que l'on fait intervenir un plus grand excès d'acide periodique par rapport au polyalcool. Pour une même durée d'oxydation, il n'y a pas une proportionnalité rigoureuse de la consommation en oxygène, pour des doses d'inositol proportionnelles.

5 cm³ d'inositol M/240 sont totalement oxydés par 20 cm³ de periodate M/40 après 16 heures environ. Pour 10 cm³ d'inositol M/240, et plus encore pour 15 cm³, l'oxydation est plus lente ; elle tend vers 6 atomes d'oxygène, si l'on tient compte des résultats exprimés par les tableaux des pages 150 à 152, en particulier de ceux obtenus par la méthode de MALAPRADE, au delà de 20 heures.

Construction des courbes d'oxydation. — Tenant compte des résultats figurant dans les tableaux des pages 150 et 154, nous avons porté en ordonnées, dans le graphique ci-dessous, le nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule

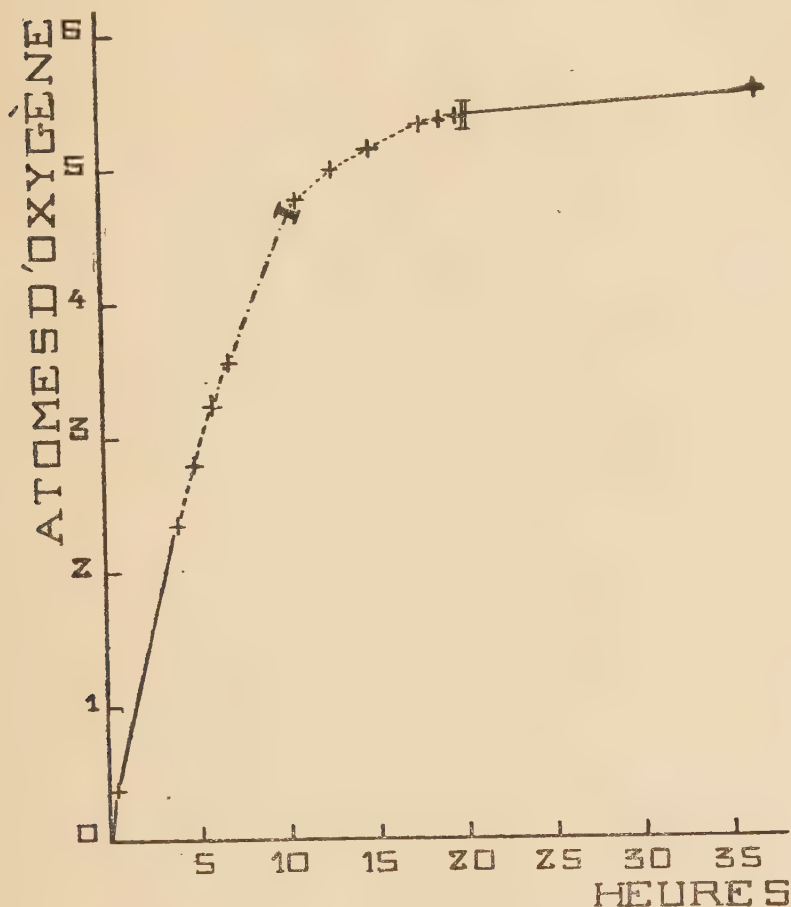
Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décimormal consommé par essai contenant :			Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'inositol et calculés à partir de		
	5 cm ³ inositol M/240 (théorie 2 cm ³ 50)	10 cm ³ inositol M/240 (théorie 5 cm ³ 00)	15 cm ³ inositol M/240 (théorie 7 cm ³ 50)	5 cm ³ inositol M/240	10 cm ³ inositol M/240	15 cm ³ inositol M/240
11	2,35	4,39	5,95	5,640	5,268	4,760
12	2,40	4,46	5,97	5,760	5,352	4,776
13	2,39	4,48	6,26	5,736	5,376	5,008
14	2,39	4,53		5,736	5,436	
15	2,42	4,59	6,43	5,808	5,508	5,144
16	2,45	4,60		5,880	5,520	
17	2,45	4,60		5,880	5,520	
18	2,47	4,65	6,66	5,928	5,580	5,328
19		4,64	6,68		5,568	5,344
20	2,47	4,68	6,72	5,928	5,616	5,376

Inositol M/240. Periodate M/40. Température + 15°.

d'inositol et, en abscisses, les durées d'oxydation exprimées en heures.

La courbe correspond à 15 cm³ d'inositol M/240.

Les changements de tracés, dans la figuration, correspondent à l'utilisation d'un nouveau mélange oxydé.



La portion de courbe comprise entre les signes II II se rapporte à des dosages à l'acide arsénieux. Celle non comprise entre ces signes est le résultat des dosages par la méthode de MALAPRADE. Pour faciliter la compréhension du graphique, on a supprimé les courbes se rapportant à 17, 10 et 5 cm³ d'inositol M/240.

Leur ensemble montrerait que dans les premières heures, l'oxydation est très rapide. Ensuite, les courbes s'incurvent pour devenir parallèles à l'axe des x . Le parallélisme est d'autant plus vite atteint que la quantité d'inositol intervenue est plus faible, par rapport à la quantité fixe d'acide periodique.

D'une façon générale, le dosage à l'iodure de potassium en milieu acide fournit des chiffres sensiblement supérieurs à ceux obtenus avec l'acide arsénieux, peut-être parce qu'il se produit une légère destruction de l'acide iodique, comme le laisse à penser l'apparition d'iode libre.

Les courbes relatives aux mélanges contenant 5 et 10 cm³ d'inositol M/240, deviennent parallèles à l'axe des x après 20 heures d'oxydation environ ; la seconde partie de ces courbes (tableaux pages 151-152) est sensiblement dans le prolongement de la première (tableau page 154).

Pour 15 cm³ d'inositol, la courbe tend à devenir parallèle à l'axe des x , mais après une durée de contact très grande.

Conclusions. — *Dans le cas de l'inositol, il n'y a pas une bonne proportionnalité entre la quantité d'inositol réagissant et la quantité d'acide periodique réduit. Pour une quantité fixe de 20 cm³ de periodate M/40 et une quantité d'inositol n'excédant pas 10 cm³ de solution M/240, mais de 5 cm³, au mieux, on parvient, entre 16 et 20 heures de contact, à fixer 6 atomes d'oxygène, provenant de 6 molécules d'acide periodique, par molécule d'inositol.*

Dans ces conditions, l'oxydation de l'inositol par l'acide periodique, semble rentrer dans le cadre général défini par MALAPRADE et devrait conduire à la production de 6 molécules d'acide formique uniquement par molécule d'inositol. La seule différence observée résiderait dans la durée plus grande de l'oxydation, explicable par le fait que l'inositol constitue un noyau plus stable qu'une chaîne d'atomes de carbone ouverte. Nous allons donc rechercher, au moyen du dimédon et de l'iodomercurate de potassium en solution alcaline si du formol prend naissance dans les produits d'oxydation de l'inositol.

RECHERCHE DU FORMOL.

On reproduit quatre mélanges identiques à l'un de ceux de la page 153, n étant égal à 15 cm³. Après 23 heures de contact, on procède au dosage de l'acide arsénieux en excès.

Le premier mélange est additionné de 10 cm³ de soude à 30 pour 100 et de 7 cm³ 50 de solution mercurielle concentrée : on observe un léger précipité gris immédiatement, subsistant après 48 heures. Son dosage iodométrique conduit à une consommation de 0 cm³ 59 d'iode décinormal. (Nous nous sommes assuré que cette réduction n'était pas le fait de la phénolphthaléine (voir p. 16 note) apportée par l'acide arsénieux.)

Au second mélange, on ajoute 1 cm³ de solution environ décimale de formol. Diminution faite de la réduction constatée en premier lieu, le dosage mercurimétrique conduit à une consommation de 2 cm³ 06 d'iode décinormal (théorie 1 cm³ 95). Par conséquent, si l'on dose du formol ajouté au produit de l'oxydation de l'inositol, on le retrouve intégralement. On ne peut donc attribuer l'absence de réduction à quelque substance entravant cette réduction.

Le troisième essai étant additionné de 15 cm³ de dimédon à 0,40 pour 100, il ne se produit aucun précipité, même après 48 heures.

Enfin, on verse dans le quatrième mélange 1 cm³ de solution environ décimale de formol et 15 cm³ de solution de dimédon à 0,40 pour 100 : un précipité se forme en quelques minutes, montrant que rien ne s'oppose à la précipitation du complexe. Recueilli après 48 heures sur un creuset de Gooch, puis pesé après dessiccation, il correspond à 0 gr. 0228 de méthylènediméthone (théorie 0 gr. 02848) et à un déficit en formol.

Conclusions. — Des faits qui précèdent, on déduit que :

1°) *Les produits d'oxydation de l'inositol ne réagissent pas sur le dimédon.*

2°) *Ils ne réduisent pratiquement pas le réactif de NESSLER.*

3°) *Ils n'empêchent pas le dosage mercurimétrique du formol ajouté, non plus que son dosage par le dimédon. Mais, dans ce dernier cas, ils retardent la précipitation et le rendement en est diminué.*

Par conséquent, l'inositol ne fournit pas de formol sous l'influence de l'acide periodique, mais seulement une très faible quantité de produits réducteurs.

Poursuivant notre étude de l'inositol, nous allons déterminer si les conclusions précédentes sont toujours valables pour

des solutions plus concentrées, par la mesure de l'oxygène fixé sous l'influence de l'acide periodique et le dosage mercurimétrique des produits d'oxydation résultants.

OXYDATION DE L'INOSITOL EN SOLUTIONS PLUS CONCENTRÉES.

En raisonnant comme page 148, on déduit facilement que 5 cm³ de periodate M/10 à 29 gr. 40 pour 1000 peuvent oxyder, au maximum, 5 cm³ de solution d'inositol M/60 à 3 gr. pour 1000, ou 2 cm³ 50 de solution M/30 à 6 gr. pour 1000.

Par suite, on mélange :

Solution de periodate trisodique neutralisée M/10. 5 cm³
 — d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume 2 cm³
 — d'inositol M/30 n cm³,

n étant égal à 0, 0,5, 1 et 2.

On observe un jaunissement immédiat des essais, d'autant plus intense, que l'essai considéré contient plus d'inositol. En fin d'oxydation, les liquides se sont totalement décolorés. Le dosage de l'acide arsénieux en excès fournit les résultats suivants :

Cm ³ de solution d'inositol M/30 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés		Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'inositol
		Trouvé	Théorie (pour 6 atomes O)	
0,50	45	1,92	2,00	5,76
1,00		3,94	4,00	5,76
2,00		7,48	8,00	5,61

Ils confirment les conclusions de la p. 156, c'est-à-dire la fixation de 6 atomes d'oxygène par molécule d'inositol. Ils montrent également que le dosage à l'acide arsénieux s'applique sans modifications pour les solutions concentrées d'inositol.

En vue de la recherche et du dosage du corps réducteur, on ajoute aux trois essais 10 cm³ de solution de soude à 30 pour 100, puis 7 cm³ 50 de solution mercurielle concentrée dont l'addition, après 30 à 60 secondes, donne lieu à une réduction

nette, peu importante cependant. Le dosage iodométrique du mercure, au bout de 24 heures, fournit les résultats suivants :

Cm ³ de solution d'inositol M/30 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décimal consommés	Pouvoir réducteur exprimé en milligrammes de formol pour la prise d'essai
0,50	45	0,15	0,225
1,00		0,17	0,255
2,00		0,45	0,675

Si l'inositol donne lieu, par oxydation, sous l'influence de l'acide periodique, à un corps réducteur, ce composé a un faible pouvoir réducteur, ou se trouve produit en quantité bien inférieure au formol qu'on obtiendrait, dans les mêmes conditions, à partir du mannitol, par exemple ; la production d'un tel composé, d'autre part, ne serait pas proportionnelle au volume de solution d'inositol mis en œuvre.

La fixation de 6 atomes d'oxygène par molécule d'inositol et l'absence de formol parmi ses produits d'oxydation sous l'influence de l'acide periodique, permettent déjà de supposer que l'inositol se comporte comme les autres polyalcools étudiés par MALAPRADE et par nous-mêmes. Dès lors, les six fonctions alcool secondaire de l'inositol devraient donner naissance, exclusivement, à 6 molécules d'acide formique qu'on pourra isoler ultérieurement, mais dont l'action sur le permanganate indiquera déjà l'existence.

Nous allons donc appliquer la technique connue à l'inositol.

DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE.

Sachant que 10 cm³ de periodate M/40 peuvent, théoriquement, oxyder 10 cm³ de solution d'inositol M/240, au maximum, mais pratiquement 5 cm³ (page 156), on opérera seulement sur 5 cm³ de solution d'inositol M/240, soit 0 gr. 00375 d'inositol susceptible de fournir 0 gr. 00575 d'acide formique, en supposant que l'équation de MALAPRADE s'applique au cas particulier de l'inositol. Cette quantité d'acide formique sera oxydée pratiquement par 5 cm³ de solution décimale de permanganate.

Relativement à la quantité d'acide sulfurique à employer pour neutraliser l'excès de carbonate de sodium après réduction, on a effectué l'essai préliminaire indispensable : soit 1 cm³ le volume d'acide sulfurique trouvé.

Ces seules modifications prévues à apporter à la technique étant connues, on prépare trois mélanges identiques au suivant :

Solution de periodate de sodium M/40	10 cm ³
— d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	1 cm ³
— d'inositol M/240	5 cm ³
Eau distillée	2 cm ³

On réalise également un témoin, en remplaçant la solution d'inositol par un égal volume d'eau. Après 45 heures de contact, on poursuit le dosage selon la technique connue. (Notons que la réduction du permanganate commence à froid dans les essais.)

Les résultats sont les suivants :

Cm ³ de solution d'inositol M/240 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de permanganate décinormal consommés (Théorie : 1 cm ³ 66)	Nombre de molécules d'acide formique produites par une molécule d'inositol (théorie : 6)
$5 \times \frac{2}{3}$	45	1,62	5,832
		1,64	5,904
		1,52	5,472

On a calculé comme il est dit page 87 ; mais en se basant sur le fait que 1 cm³ de solution décinormale de permanganate correspond à 0 gr. 0023 H — COOH, qui attribue la réduction du permanganate au seul acide formique, les recherches antérieures ayant démontré l'absence du formol.

Les rendements, dans l'ordre des résultats ci-dessus, sont donc de 97,2. 98,4 et 91,2 pour 100 en acide formique. Ils sont légèrement inférieurs, mais comparables au rendement théorique. On peut donc admettre qu'il y a production de 6 molécules d'acide formique.

Conclusion. — *L'oxydation de l'inositol par l'acide periodique*

semble donc très nettement conduire exclusivement à la formation de 6 molécules d'acide formique par molécule d'inositol, avec un rendement voisin du rendement théorique. Pour confirmer ces faits, il suffirait d'isoler l'acide formique de la réaction et de la caractériser. C'est à cette fin que vont tendre les expériences suivantes.

ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DE L'ACIDE FORMIQUE.

Nous utiliserons, dans ce but, le même principe et la même technique que nous avons employés dans le cas du mannitol.

On fait intervenir une quantité d'inositol voisine de 0 gr. 50, soit 0 gr. 5048 qui exigera, pour son oxydation complète, 3 gr. 2307 d'acide periodique, au minimum, sachant qu'une molécule d'inositol réduit six molécules d'acide periodique. Comme il faut un excès d'acide periodique, nous préparerons une solution contenant environ 4 gr. 25 d'acide provenant de 9 gr. 25 de periodate de baryum dont le baryum sera précipité par 47 cm³ 5 d'acide sulfurique normal.

Après action de l'acide periodique, élimination des réactifs et neutralisation à la baryte, on obtient finalement un liquide que l'on évapore à sec dans le vide sulfurique.

On reprend par une petite quantité d'eau, qui laisse un *faible résidu violet bleu*. On filtre sur papier. Le liquide qui passe est jaune pâle. Le précipité violet bleu reste sur le filtre. Après concentration suffisante, des cristaux se séparent ; on décante l'eau-mère et l'on détache les cristaux formés qui adhèrent fortement au cristalliseur. On les sèche à l'air libre jusqu'au lendemain, sur une quadruple épaisseur de papier filtre. Le poids de ces cristaux, qui sont *blancs* et très beaux, est de 0 gr. 3895 (cristaux N° 1).

Le cristalliseur est rincé avec une petite quantité d'eau qu'on laisse évaporer à l'air dans un verre de montre, de même que les eaux-mères. Ces dernières, après 48 heures, sont presque complètement évaporées et laissent un *résidu cristallin légèrement jaune rouge* qui ne contient pas d'iode (cristaux N° 3). Les eaux provenant du rinçage du cristalliseur initial sont également à peu près évaporées à sec, avec production de *cristaux légèrement violets* (cristaux N° 2). On sépare ces deux parties du résidu qui se détachent facilement. On les sèche séparément à l'air pendant 48 heures sur plusieurs épaisseurs de papier filtre disposé sous un entonnoir renversé et surelevé. On pèse à la balance de précision.

On a obtenu les rendements partiels suivants :

Cristaux N° 1	0 gr. 3895
— N° 2	0 gr. 1992
— N° 3	0 gr. 1913

Soit, au total 0 gr. 7800

Si, d'après ce résultat, on calcule grossièrement le rendement en acide formique, en supposant que le produit isolé soit du formiate de baryum pur et sec, aux pertes par filtration inévitables près, on trouve un rendement d'environ 50 pour 100 de la théorie.



Fig. 6 : Cristaux de formiate de baryum.

Identification des cristaux isolés. — Aspect microscopique.

— Les cristaux N° 1 précédemment isolés, montés dans l'huile de cèdre et examinés avec l'objectif N° 7 (figure 6) présentent l'aspect général de ceux de la page 132 (figure 2). Ils semblent homogènes, mais leurs dimensions sont beaucoup plus considérables. Les plus gros figurés ci-dessous occupent tout le champ du microscope. Pour la facilité de la représentation, on a figuré un champ microscopique plus grand que le champ réel et réduit la taille des cristaux environ de moitié. On observe beaucoup de brisures, produites probablement au moment où l'on a détaché le produit du cristalliseur auquel il adhérerait fortement, et se présentant sous l'aspect de prismes orthorhombiques.

Essai d'identité préliminaire. — La forme cristalline du

produit isolé est donc celle du formiate de baryum que nous avons déjà rencontré. On recherche donc rapidement une des réactions caractéristiques de l'acide formique.

Pour confirmer cette hypothèse, nous doserons le baryum et rechercherons l'acide formique par les mêmes procédés que pour le mannitol et sur des quantités égales. Par là, nous aurons un moyen de comparaison rendant inutile l'emploi du formiate de baryum étalon et des solutions d'acide formique, dont le comportement est déjà connu (voir mannitol).

Dosage du baryum. — On opère exactement comme dans le cas du mannitol, sur 0 gr. 15 de cristaux N° 1 et 0 gr. 15 de cristaux N° 2 qui fournissent respectivement 0 gr. 1513 (N° 1) et 0 gr. 1486 (N° 2) de sulfate de baryum (théorie : 0 gr. 1539). Les pourcentages correspondants en baryum sont de 59 gr. 307 (N° 1) et 58 gr. 249 (N° 2), le chiffre théorique étant de 60 gr. 352.

Ces résultats, surtout pour les cristaux N° 1, plus purs, qui ne diffèrent du chiffre théorique que de 1,04, permettent d'identifier les cristaux analysés au formiate de baryum.

Nous avons complété l'identification de l'acide formique en exécutant avec notre produit les réactions d'identité décrites précédemment au chapitre du mannitol. Toutes ces réactions furent positives. La figure 7 (page 132) représente l'aspect microscopique des cristaux de chlorure mercureux (objectif n° 7).

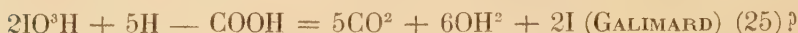
Conclusions. — *Le produit isolé est donc bien du formiate de baryum et l'oxydation de l'inositol par l'acide periodique conduit donc à l'acide formique, comme le faisait prévoir l'équation de la réaction basée sur la consommation d'acide periodique et celle de permanganate.*

Toutefois, on peut se demander si l'acide formique est l'unique produit de la réaction car, malgré les soins apportés à l'opération, le poids de formiate de baryum isolé ne représente que 50 pour 100 du rendement théorique. Faut-il admettre qu'une partie de l'acide formique a été détruite au cours de l'opération, comme tendent à le faire croire le dégagement de gaz carbonique observé et la libération continue et concomitante d'iode que nous avons observés ? Faut-il admettre qu'il y a, à côté de l'acide formique, d'autres produits agissant eux aussi sur le permanganate ? En tous cas, le précipité violet signalé pourrait être constitué par du rhodizonate de baryum indiquant la formation de produits d'oxydation de la série aromatique.

Nous allons instituer quelques expériences pour tenter d'expliquer ces faits.

ÉVOLUTION DES SOLUTIONS D'INOSITOL OXYDÉES
PAR L'ACIDE PERIODIQUE.

Faut-il attribuer la libération importante d'iode et de gaz carbonique, au cours de l'oxydation de l'inositol par l'acide periodique en excès et l'abaissement du rendement en formiate de baryum, au fait bien connu, que l'acide iodique réagit sur l'acide formique à froid, en présence de l'acide sulfurique, ou à chaud, en solution aqueuse concentrée, pour donner de l'iode et du gaz carbonique selon l'équation :



S'il y a corrélation entre les faits observés et la réaction signalée, la perte en acide formique constatée se trouverait expliquée, mais on pourra se demander pourquoi nous n'avons pas observé la même libération d'iode et de gaz carbonique avec les autres polyalcools, excepté avec le mannitol en solution concentrée (voir page 129)? On pourrait difficilement invoquer une différence de concentration, puisque l'inositol a donné lieu à une libération d'iode en solution très diluée, ou bien encore attribuer au formol un rôle de tampon empêchant le phénomène, puisque dans le cas du mannitol, il se forme aussi du formol qui est absent dans le cas de l'inositol.

Remarquons qu'en l'absence d'un excès d'acide sulfurique, si l'on s'en tient aux conditions indiquées, la réaction n'aurait pas dû se produire. On s'était bien proposé d'opérer ainsi, mais malgré les précautions employées, la saturation théorique du periodate de baryum par l'acide sulfurique n'a pu être obtenue.

Il y a donc lieu, dans une première série d'expériences, de réaliser d'abord un milieu identique à la constitution théorique de la solution d'inositol oxydée, moins l'acide periodique. Un autre essai effectué sans acide sulfurique et un troisième, en fonction du temps, avec acide sulfurique et formol, pour s'assurer du rôle joué par cet aldéhyde. Le dosage de l'iode libéré fera connaître la quantité d'acide formique décomposé.

Dans une seconde série d'expériences, on reconstituera le milieu initial avec l'acide periodique auquel on peut attri-

buer une influence. L'un des essais sera effectué sans acide sulfurique et le troisième, avec acide sulfurique et formol, en fonction du temps. Le dosage de l'iode libéré fera encore connaître la quantité d'acide formique détruit.

Nous serons alors en mesure de répondre aux questions suivantes :

1°) L'acide iodique agit-il sur l'acide formique, dans les conditions où nous nous sommes placé, pour oxyder l'inositol par l'acide periodique ?

2°) Dans l'affirmative, l'acide periodique intervient-il dans ces conditions pour activer la réaction de l'acide iodique sur l'acide formique ?

3°) Le formol a-t-il une action empêchante sur la réduction des acides iodique et periodique par l'acide formique ?

Remarquons, d'ailleurs, que dans nos expériences d'oxydation de l'inositol, le chiffre calculé et le chiffre expérimental d'acide periodique consommé après oxydation totale coïncident presque ; il est donc peu probable que l'acide periodique ait une action sur l'acide formique.

Nous avons donc déterminé la composition de la solution après l'action de l'acide periodique sur l'inositol dans les conditions du mélange de la page 161. Tous dosages et calculs effectués, le mélange correspondait à la composition suivante :

Solution normale d'acide sulfurique	9 cm ³ 40
Acide periodique IO ⁴ H	0 gr. 434
(correspondant à l'action de 6 cm ³ 8 d'acide sulfurique normal sur 0 gr. 665 de periodate trisodique).	
Acide iodique IO ³ H	3 gr. 354
(soit 3 gr. 43 d'un anhydride iodique à un titre voisin de 99 pour 100).	
Acide formique	0 gr. 744
(soit 33 cm ³ 4 d'une solution à 22 gr. 294 pour 1000).	

1^{re} série d'expériences (sans acide periodique). — En plus des composés ci-dessus, on ajoute à certains essais 5 cm³ d'une solution de formol à 2 gr. 846 pour 1000, soit 0 gr. 142 de formol. Les divers mélanges sont constitués comme suit :

Solution normale d'acide sulfurique	9 cm ³ 40	..	0	..	9 cm ³ 40
» d'acide formique environ N/2	33 cm ³ 4	..	33 cm ³ 4	..	33 cm ³ 4
Anhydride iodique à 99 pour 100	3 gr. 43	..	3 gr. 43	..	3 gr. 43
Solution de formol environ N/10.	0	..	0	..	5 cm ³
Eau distillée q. s pour	50 cm ³	..	50 cm ³	..	50 cm ³
	(1)		(2)		(3)

On effectue un mélange pour les essais 1 et 2 et trois pour l'essai 3.

Après 21 heures de contact, on constate que tous les essais sont assez fortement colorés par de l'iode libéré, d'une façon sensiblement égale, comme dans le cas de la présence d'inositol. On n'observe pas de dégagement gazeux en débouchant les flacons, le gaz carbonique produit sans doute en faible abondance demeurant en solution.

Au bout de près de 48 heures, la coloration de tous les liquides s'est accentuée et l'on constate l'apparition de cristaux aiguillés d'iode. En agitant, de fines bulles de gaz carbonique se dégagent.

69 heures après le début de l'expérience, la libération de l'iode et du gaz carbonique est cependant loin d'atteindre l'importance de celle constatée au bout de 24 heures avec l'inositol.

En dosant l'iode dans les essais, à divers stades de la réaction on a pu juger de la quantité d'acide formique détruit.

Dosage de l'acide formique détruit par évaluation de l'iode libéré. — Les observations qui précèdent indiquant que la réaction étudiée par GALIMARD s'effectue dans tous les cas considérés, on déduit de l'équation donnée par cet auteur, (voir page 164) qu'à une libération de 2 atomes d'iode, correspond une consommation de 5 molécules d'acide formique.

Par suite, à 1 cm³ d'iode décimal ou 1 cm³ d'hyposulfite de sodium décimal, correspond 0 gr. 0115 d'acide formique.

L'iode libéré ne peut être dosé directement au moyen de l'hyposulfite, par suite de la présence de l'acide iodique.

On peut alors avoir recours à l'un des procédés suivants :

1°) Entraînement de l'iode par l'action combinée d'un courant d'air et du vide, dans une série de trois flacons laveurs à solution d'iodure de potassium à 20 pour 100 : l'opération est régulière mais longue.

2°) Entraînement de l'iode par un courant d'air, et dosage de l'acide iodique restant ; par différence avec l'acide iodique introduit, on en déduit l'acide iodique disparu et, par suite, l'acide formique oxydé.

3°) Extraction chloroformique de l'iode : c'est à ce procédé que nous nous sommes arrêté. Les liquides à épuiser sont agités avec du chloroforme dans une ampoule à décantation. On remplace le chloroforme chargé d'iode par du chloroforme

neuf jusqu'à ce que ce dernier et la solution à épuiser soient devenus incolores. On réunit les solutions chloroformiques provenant d'un même liquide, puis on titre l'iode à l'hypo-sulfite décinormal.

Les résultats des dosages sont consignés page 168.

Avant d'en tirer des conclusions, nous relaterons la seconde série d'expériences. Réalisées en présence de l'excès d'acide periodique qui existait après l'oxydation de l'inositol, elles indiqueront si cet acide joue un rôle dans la destruction de l'acide formique.

2^e série d'expériences (avec acide periodique). — Tenant compte de la composition exacte de la solution après oxydation de l'inositol indiquée page 165, d'après les calculs et considérations antérieurs, on constitue les mélanges 1 et 2 suivants en double, le mélange n° 3, plus un témoin sans formol, ni acide formique comme suit :

	1°	2°	3°	4°
Solution normale d'acide sulfu- rique 9 cm ³ 40 + 6 cm ³ 80 =	16 cm ³ 20 ..	6 cm ³ 80 ..	16 cm ³ 20 ..	16 cm ³ 20 ..
Solution d'acide formique envi- ron N/2.	33 cm ³ 4 ..	33 cm ³ 4 ..	33 cm ³ 4 ..	0 ..
Anhydride iodique à 99 pour 100	3 gr. 43 ..	3 gr. 43 ..	3 gr. 43 ..	3 gr. 43 ..
Solution de formol N/10 (envi- ron)	0 ..	0 ..	5 cm ³ ..	0 ..
Periodate trisodique	0 gr. 665 ..	0 gr. 665 ..	0 gr. 665 ..	0 gr. 665 ..
Eau distillée	0 ..	q. s. p. ..	0 ..	q. s. p. ..
		50 cm ³ ..		50 cm ³ ..

Après 40 minutes de contact, on n'observe pas de modification. Après 21 heures, tous les mélanges, témoin excepté, sont à peu près également colorés par l'iode libéré. On n'observe pas encore de dégagement de gaz carbonique.

Au bout de 48 heures, la coloration des essais a augmenté et s'accompagne de la formation de fins cristaux aiguillés d'iode. Par agitation, des bulles gazeuses se dégagent. On dose alors l'iode libéré dans tous les essais, après extraction au chloroforme, excepté par l'un des essais 3 qu'on titre après 117 heures : sa coloration alors a augmenté ; le gaz carbonique se dégage nettement et en abondance, surtout quand on agite ou débouche le flacon. Le témoin n'a pas varié (T = + 24°).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau de la page 168.

Conclusions. — Les faits qui précèdent montrent que :

1°) L'acide iodique est réduit lentement à froid par l'acide formique, en l'absence d'acide sulfurique, dans les conditions

de l'expérience, avec production d'iode et de gaz carbonique.

La destruction de l'acide formique est bien le fait de son oxydation par l'acide iodique, puisqu'un témoin, contenant les acides iodique, periodique et sulfurique, ne donne lieu à aucune libération d'iode et de gaz carbonique.

2°) L'acide periodique semble sans influence sur l'acide formique.

3°) La présence de formol à la concentration employée, n'empêche pas l'action de l'acide iodique sur l'acide formique.

La quantité d'acide formique restant s'accorde avec la quantité d'acide formique trouvé par dosage au moyen du permanganate, mais elle est loin de cadrer avec le rendement observé (50 pour 100 environ), lorsqu'après réaction nous avons extrait l'acide formique à l'état de formiate de baryum.

EVOLUTION DE SOLUTIONS AYANT LA MÊME COMPOSITION QUE LES
SOLUTIONS D'INOSITOL OXYDÉES COMPLÈTEMENT
PAR L'ACIDE PERIODIQUE

Tableau 1. — Sans acide periodique				
Différence de composition des essais	Cm ³ d'iode décinormal libérés	Grammes d'acide formique dosés ou détruits	Pourcentage d'acide formique détruit	Durée de l'expérience en heures
pas de formol ; acide sulfurique en excès.	5,48	0,0630	8,741	69
ni formol, ni acide sulfurique	6,80	0,0782	15,511	
avec formol et acide sulfurique	7,67	0,0882	11,856	
	11,92	0,1370	18,425	120
Tableau 2. — Avec acide periodique				
pas de formol ; acide sulfurique en excès.	5,40	0,0621	8,347	48
ni formol, ni acide sulfurique en excès.	5,92	0,0680	9,151	
avec formol et acide sulfurique en excès.	4,24	0,0487	6,554	
	10,65	0,1224	16,462	117

NOTA. — Chaque expérience contient 0 gr. 744 d'acide periodique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

L'oxydation de l'inositol, par l'acide periodique en excès, vient d'être étudiée au double point de vue de la détermination de l'oxygène consommé et des produits formés sous cette influence.

La consommation en oxygène a été mesurée au moyen du mélange acide sulfurique-iodure et de l'acide arsénieux, qui ont montré, qu'en solution diluée ou concentrée, on parvient à fixer 6 atomes d'oxygène provenant de 6 molécules d'acide periodique, par molécule d'inositol, après 16 à 20 heures de contact, à condition de faire intervenir un excès suffisant d'acide periodique. Cette oxydation s'accompagne régulièrement d'une libération d'iode et de gaz carbonique.

On a constaté que les produits d'oxydation de l'inositol ne précipitent pas par le dimédon ; ils réduisent faiblement le réactif de NESSLER. Par conséquent, ils ne contiennent pas de formol, mais seulement une faible quantité de produits réducteurs. Leur isolement à l'état de sel de baryum soluble a conduit à la caractérisation de l'acide formique, avec un rendement d'environ 50 pour 100, dû probablement, au moins en partie, à des pertes inévitables dues à la multiplicité et à la difficulté des opérations. Cet acide formique est accompagné de produits indéterminés, en faible quantité. Son dosage, par le permanganate, indique en effet la production de près de 6 molécules d'acide formique, avec un rendement de 91,2 à 98,4 pour 100. Cette perte d'environ 10 pour 100 pourrait s'expliquer par une destruction partielle de l'acide formique par l'acide iodique, comme des expériences directes nous l'ont montré. Mais ces mêmes expériences directes laissent ouvertes la question de savoir pourquoi, tandis que le dosage au permanganate nous indique un rendement de 90 pour 100, nous ne pouvons isoler à l'état de formiate de baryum qu'environ 50 pour 100 de l'acide formique prévu, surtout si l'on remarque que, dans le cas du mannitol, l'isolement de l'acide formique à l'état de formiate de baryum nous avait donné un rendement de 80 pour 100.

L'oxydation d'une molécule d'inositol nécessitant 6 molécules d'acide periodique et ayant pour résultat la formation de 6 molécules d'acide formique, sera exprimée par l'équation :



C'est là la réaction principale qui s'accompagne de réactions secondaires de faible importance. Si l'on observe que l'inositol ne contient pas de fonction alcool primaire, seule génératrice de formol, cette réaction rentre dans le cadre général défini par MALAPRADE pour les polyalcools de la série grasse étudiés par cet auteur, avec cette particularité que le nombre d'atomes d'oxygène fixé égale le nombre d'atomes de carbone ; l'inositol s'en détache par une résistance plus marquée à l'oxydation ; probablement en raison de sa structure cyclique, le noyau n'est entièrement disloqué qu'au bout de 16 à 20 heures.

RÉSUMÉ DES CHAPITRES I ET II

Nous avons résumé, dans le tableau ci-contre, les principaux résultats obtenus avec les polyalcools, en y ajoutant, à titre comparatif, les chiffres donnés par MALAPRADE.

Nous pouvons donc dire, avec MALAPRADE, que sous l'influence de l'acide periodique en excès :

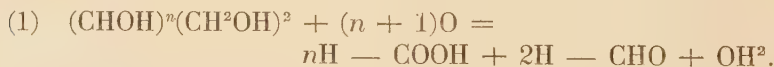
1°) LES POLYALCOOLS DE LA SÉRIE GRASSE, DE C² A C⁷, FIXENT AUTANT D'ATOMES D'OXYGÈNE PAR MOLÉCULE, QU'ILS RENFERMENT D'ATOMES DE CARBONE MOINS UN.

L'inositol, polyalcool cyclique, se distingue des précédents, par son aptitude à fixer autant d'atomes d'oxygène qu'il possède d'atomes de carbone.

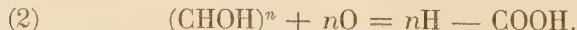
2°) CHAQUE FONCTION ALCOOL SECONDAIRE ABSORBE 1 ATOME D'OXYGÈNE POUR DONNER UNE MOLÉCULE D'ACIDE FORMIQUE.

3°) CHAQUE FONCTION ALCOOL PRIMAIRE FOURNIT UNE MOLÉCULE DE FORMOL.

La formule générale de la réaction de MALAPRADE peut donc s'écrire :



Dans le cas de l'inositol qui ne contient pas de fonction alcool primaire, on a donc :



On voit, par conséquent, que dans ce dernier cas, tout l'oxygène est fixé par la molécule de polyol, tandis que dans l'équation (1), un des atomes d'oxygène agit comme *déshydrogénant* et passe à l'état d'eau.

Il faut cependant ici faire une restriction, car, *si l'emploi*

Polyalcools étudiés	Atomes d'oxygène consommés par une molécule de polyalcool		Molécules de formol produites par une molécule de polyalcool				Molécules d'acide formique produites par une molécule de polyalcool	
	Déterminations de MALAPRADE	Déterminations personnelles (moyennes)	Déterminations de MALAPRADE	Iodométrie	Dimédon	Permanganate	Déterminations de MALAPRADE	Déterminations personnelles (moyennes)
Glycol	0,995	0,973	1,94	1,718		1,662	0	0
	1,01(10 ⁴ H)							
	2,00							
Glycérol	2,00(10 ⁴ H)		1,94				0,97	
	3,01							
	2,99							
Erythritol	3,00(10 ⁴ H)		1,95				1,92	
	3,95							
Adonitol	4,96	4,79 4,83 4,94		1,89	1,81			
	5,00		1,93	1,97	1,71		3,95	4,12
	5,00(10 ⁴ H)							
Volémitol		5,91		1,33 à 3,54	1,75			
Inositol		6,00		Néant. Traces de produits réducteurs.				5,73

du dimédon prouve que le rendement en formol n'est pas très éloigné de 2 molécules, il est toujours inférieur au résultat indiqué par la méthode mercurimétrique, impliquant l'existence de produits réducteurs autres que le formol. Le fait est encore plus sensible dans le cas du volémitol : en effet, si ce polyalcool fixe bien 6 atomes d'oxygène et donne près de 2 molécules de formol lorsqu'on utilise le dimédon pour son dosage, on obtient des chiffres extrêmement variables par l'emploi du réactif mercuriel. Cette constatation paraît attribuable à l'accumulation des fonctions alcool dans cette chaîne carbonée.

L'équation de MALAPRADE n'exprime donc que la réaction dominante de l'oxydation qui s'accompagne de réactions parasites, dont l'intensité varie avec le polyalcool considéré. Elle nécessite, pour être achevée à la température ordinaire (16-20°), une durée de contact qui varie de 1 heure (dulcitol, volémitol) à 1 h. 30 (mannitol) et même 16 à 20 heures (inositol).

Nous n'avons étudié, jusqu'ici, que le cas de polyalcools à fonctions alcool contiguës. Examinons, maintenant, avec l'éthanol et la pentaérythrite, des corps à fonctions alcool unique ou séparées par un atome de carbone quaternaire.

CHAPITRE III.

Action de l'acide periodique sur l'éthanol (alcool à fonction simple) et sur la pentaérythrite.

Éthanol.

(Alcool éthylique) : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{OH} = 46$.

En calculant comme il est dit page 139, on détermine facilement que 20 cm³ de periodate M/40 sont capables d'oxyder, au maximum, 20 cm³ d'éthanol M/40 à 1 gr. 15 pour 1000, si l'alcool fixe 1 O sous l'influence de l'acide periodique.

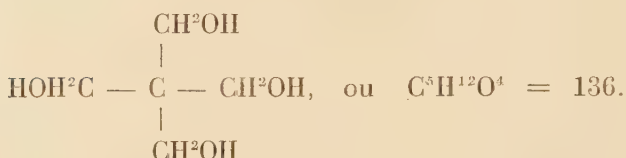
La solution alcoolique est préparée à l'aide d'un alcool voisin de 95°, dont le titre a été déterminé soigneusement au moyen de l'alcoomètre de GAY-LUSSAC et des tables.

Dans des flacons d'ERLENMEYER bouchant au liège, on introduit 20 cm³ de periodate M/40, 2 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100, 15 cm³ de solution d'éthanol M/40 et quantité suffisante d'eau pour 50 cm³. On prépare autant de mélanges témoins. Après 2 heures et 24 heures de contact, on procède au dosage de l'acide periodique en excès au moyen des méthodes de MALAPRADE et à l'acide arsénieux. Les résultats sont les suivants :

Composition et caractères du mélange		Cm ³ de solution d'éthanol M/40 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décinormal consommés
Ethanol M/40	Méthode de MALAPRADE	15	2	0,12
			24	0,20
				Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés
Periodate M/40	Méthode à l'acide arsénieux		2	0
			24	0

Conclusions. — L'examen du tableau précédent montre que l'acide periodique, intégralement retrouvé, est sans action sur l'alcool éthylique (1).

Pentaérythrite.



L'oxydation de ce polyalcool, dont M. le Professeur HÉRISSEY a bien voulu nous remettre un échantillon, a été examinée dans les conditions précisées page 139, à la température de $+21^\circ$, sur une solution M/40, à 3 gr. 40 pour 1000.

Le dosage de l'acide periodique en excès, sur chacun des couples d'essais et les témoins a conduit aux résultats suivants :

Cm ³ de solution de pentaérythrite M/40 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés
2	1	0,07
4		0,13
2	2	0,06
4		0,03
2	7 ²	0,03
4		0

Par conséquent, l'acide periodique est sans action sur la pentaérythrite, de même que sur l'éthanol.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE III

Un corps ne possédant qu'une fonction alcool n'est pas attaqué. De plus, l'accumulation des fonctions alcool, dans une

(1) M. FLEURY a constaté de même (20) que l'acide periodique était rigoureusement sans action sur l'alcool méthylique et sur l'alcool allylique.

molécule, n'est pas non plus une condition suffisante pour que le corps considéré soit oxydé par l'acide periodique. Il faut donc admettre que la condition nécessaire pour une attaque par l'acide periodique, est l'existence, dans la molécule, de DEUX FONCTIONS ALCOOLS CONTIGUËS.

Quelle est l'action de l'acide periodique sur des corps à fonctions alcool qui contiennent une autre fonction?

Cette question nous a amené à étudier dans les chapitres suivants d'abord les acides-alcools et ensuite les sucres simples (1).

(1) Ces recherches concernant l'action de l'acide periodique sur les acides-alcools et les sucres ont été publiées, en collaboration avec M. P. FLEURY (20-21).

CHAPITRE IV

Action de l'acide periodique sur les acides-alcools.

Nous étudierons successivement les acides glycolique, malique, tartrique, citrique, saccharique et gluconique.

Acide glycolique.



L'action oxydante de l'acide periodique sur cet acide-alcool a été recherchée dans les conditions indiquées page 139, à la température de $+ 19^\circ$, sur une solution M/10, à 7 gr., 30 pour 1000. Le dosage de l'acide periodique en excès, au moyen de l'acide arsénieux, sur chacun des couples d'essais et les témoins, a fourni les résultats exprimés dans le tableau suivant :

Cm ³ de solution d'acide glycolique M/10 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés
2	1	0,07
4		0,07
2	2	0,06
4		0,04
2	48	0,04
4		0,10

L'acide periodique est, par suite, dans ces conditions, sans action sur l'acide glycolique.

Acide malique.

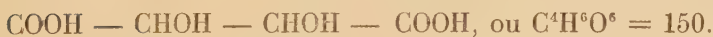


L'utilisation d'une solution M/30 d'acide racémique à 4 gr. 46 pour 1000, dans des conditions identiques à celles de l'acide glycolique, à la température de + 14°, a conduit aux résultats contenus dans le tableau suivant :

Cm ³ de solution d'acide malique M/30 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés
2	1	0,10
4		0,16
4	2	0,11
2	24	0,17
4		0,18

Là encore, l'acide periodique ne paraît exercer dans ces conditions, aucune action oxydante.

Acide tartrique.



L'oxydation de l'acide tartrique par l'acide periodique a été étudiée dans les conditions indiquées page 139, à la température de + 15°, sur une solution d'acide tartrique pur M/30, à 5 gr. pour 1000.

Dosage de l'acide periodique. — Méthode à l'acide arsénieux. — Le dosage de l'acide periodique en excès, au moyen de l'acide arsénieux, sur chacun des couples d'essais et les témoins, a conduit aux résultats suivants :

Cm ³ de solution d'acide tartrique M/30 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'acide tartrique
2	1	1,49	1,11
4		2,81	1,05
2	2	1,47	1,10
4		2,87	1,07
2	24	1,99	1,49
4		3,59	1,34

L'acide periodique oxyde donc l'acide tartrique régulièrement dans les deux premières heures avec consommation d'un atome d'oxygène pour une molécule d'acide tartrique. Au bout de 24 heures, les résultats deviennent moins nets. Nous verrons plus loin l'explication que l'on peut donner du phénomène. Quoi qu'il en soit, nous sommes amené à rechercher le formol ou les produits réducteurs dans le liquide d'oxydation.

Action des produits d'oxydation de l'acide tartrique sur le dimédon. — Si l'on fait intervenir ce réactif comme il est dit page 140, puis qu'on agite doucement, on n'observe *pas de précipité* immédiatement, non plus qu'après 24 heures.

Nous nous sommes assuré par addition de formol à nos expériences que rien ne s'opposait à la précipitation du formol. Tout au plus, peut-on dire, que la formation de la méthylènediméthone s'effectue plus lentement et présente un aspect chevelu différent de celui qui lui est habituel au début. Au bout d'une heure, le précipité est devenu normal.

L'acide tartrique ne fournit donc pas de formol sous l'action de l'acide periodique.

Action des produits d'oxydation de l'acide tartrique sur l'iodomercurate de potassium alcalin. — En appliquant aux trois essais restants la technique connue, on obtient de suite *un abondant précipité* de mercure réduit dont le dosage iodométrique fournit les résultats suivants :

Cm ³ de solution d'acide tartrique M/30 mis en œuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décinormal consommés
4	1	4,75
	2	4,80
	24	4,05

Conclusions. — L'examen des deux tableaux précédents montre que :

1°) *L'acide périodique oxyde l'acide tartrique en perdant 1 atome d'oxygène. L'oxydation est totale en une heure. La disparition d'une quantité plus élevée d'acide periodique, au bout de 24 heures, doit être attribuée à l'action probable de l'acide periodique en excès sur les produits d'oxydation de l'acide tartrique primitivement formés.* Le bien-fondé de cette hypothèse est fourni par le dosage mercurimétrique des produits réducteurs après 24 heures : en quantité constante dans les deux premières heures d'oxydation, ils diminuent alors notablement.

2°) *Les produits d'oxydation de l'acide tartrique, sans action sur le dimédon, ne sont pas constitués par du formol.*

Ils ne font pas obstacle, non plus que le milieu qui les contient, à la précipitation par le dimédon de formol ajouté, après réaction.

3°) *Il existe, cependant, dans les produits d'oxydation de l'acide tartrique, des substances très réductrices, agissant sur l'iodomercurate de potassium alcalin.*

La quantité de mercure réduit obtenu correspond à la fixation d'à peu près deux atomes d'oxygène (trouvé 4 cm³ 8 ; théorie 5 cm³ 3) sur les produits d'oxydation de l'acide tartrique.

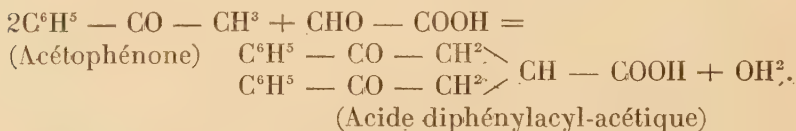
Si l'on rapproche cette observation du fait que malgré la présence de deux fonctions alcool secondaire, l'oxydation de l'acide tartrique par l'acide periodique ne fixe qu'un atome d'oxygène par molécule d'acide tartrique (au lieu de 1 atome pour chaque fonction alcool secondaire dans le cas des polyols), on est amené à soupçonner la présence de produits aldehydiques.

Ces faits sont respectés dans l'équation suivante où la molécule se trouve rompue (comme cela se produit constamment en cas d'attaque d'un polyol par l'acide periodique) en donnant deux molécules d'acide glyoxylique :



Nous avons été amené ainsi à caractériser l'acide glyoxylique dans les produits d'oxydation de l'acide tartrique. Cette recherche a été effectuée par M. FLEURY dans les conditions suivantes (20) :

Caractérisation de l'acide glyoxylique. — Pour caractériser ce corps, M. FLEURY a utilisé, sur les conseils de M. le Professeur J. BOUGAULT, la réaction que ce dernier a indiquée en 1909 (8) et qui consiste à condenser l'acide glyoxylique avec l'acétophénone selon l'équation suivante :



Cette condensation s'effectue en solution aqueuse, en milieu alcalin.

Technique. — On opère sur une solution résultant de l'attaque de 10 cm³ de solution d'acide tartrique M/2,5 (60 pour 1000) par 100 cm³ d'une solution acide de periodate trisodique M/20. On réduit l'acide periodique restant et l'acide iodique résultant de la réaction, en acide iodhydrique, par un courant d'anhydride sulfureux.

On élimine l'acide iodhydrique par addition d'une quantité calculée d'iodate de potassium. On filtre pour éliminer l'iode précipité. On chasse l'iode dissous par un courant d'air, sous pression réduite. On neutralise à la phénolphtaléine par la soude étendue et l'on évapore à sec dans le vide. Le résidu est constitué par du sulfate de potassium et du sulfate de sodium contenant éventuellement l'acide glyoxylique à l'état de sel de sodium. Il pèse 3 gr. 30.

Dissoudre 0 gr. 33 de ce produit dans 25 cm³ de solution de soude N/2. Y ajouter 0 cm³ 2 d'acétophénone et agiter vivement pour émulsionner l'acétophénone. Au bout de 24 heures, épuiser à l'éther, pour enlever l'excès d'acétophénone, puis acidifier le liquide à l'aide de 1 cm³ 5 d'acide chlorhydrique

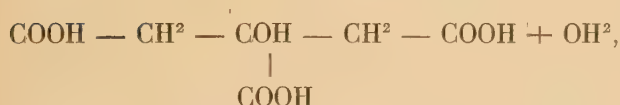
officinal. Il se produit immédiatement un précipité qui cristallise rapidement. Le lendemain, on recueille ce précipité sur un filtre, on le lave abondamment à l'eau distillée, on l'essore et on le sèche. Une solution témoin ne contenant que de l'acétophénone et de la soude ne fournit aucun précipité.

Le produit obtenu fond à 132°-132°,5 au bloc MAQUENNE, exactement en même temps qu'un échantillon d'acide préparé de la même manière, à partir de l'acide glyoxylique.

Le mélange des corps fond également à la même température.

La production d'acide glyoxylique dans l'oxydation de l'acide tartrique par l'acide periodique nous paraît ainsi établie d'une façon indiscutable. Et cette identification donne un caractère de quasi-certitude à l'équation que nous avons déduite des autres faits expérimentaux établis par nous.

Acide citrique



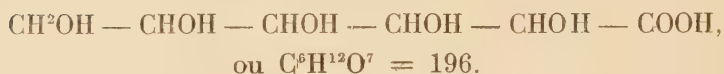
$$\text{ou } \text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7 + \text{OH}^2 = 210$$

On opère, dans les conditions habituelles, à la température de + 14°, sur une solution M/50 « d'acide citrique pur, exempt de plomb, pour analyse », à 4 gr. 20 pour 1000. Dans ces conditions, on obtient les résultats suivants :

Cm ³ de solution d'acide citrique M/50 mis en œuvre (5 cm ³ periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés
2	1	0,08
4		0,09
2	2	0,03
4		0,05
2	48	0
4		0

Conclusion. — Il résulte de l'examen du tableau précédent, que l'acide periodique n'agit pas sur l'acide citrique qui se différencie, par là, de l'acide tartrique. Cette propriété permet d'entrevoir le dosage de l'acide tartrique en présence d'acide citrique.

Acide gluconique (1)



L'oxydation de cet acide-alcool par l'acide periodique a été étudiée, dans les conditions habituelles, sur une solution M/50 d'acide gluconique à 3 gr. 92 pour 1000, obtenue en saturant exactement par l'acide sulfurique normal du gluconate de calcium pur de formule :



Tous calculs faits, la solution d'acide gluconique M/50 répond à la formule suivante :

Gluconate de calcium	0 gr. 215
Acide sulfurique normal	1 cm ³
Eau distillée q. s. pour	50 cm ³

On pèse très exactement le gluconate qu'on traite par l'acide sulfurique. Il se fait un précipité de sulfate de calcium soluble dans l'eau qu'on ajoute pour compléter le volume à 50 cm³. On conserve sous toluène.

Dosage de l'acide periodique en excès. — *Méthode à l'acide arsénieux.* — Les mélanges d'oxydant et le polyalcool ont fourni les résultats suivants, après dosage de l'excès d'acide periodique :

(1) Nos expériences personnelles ayant été effectuées à l'aide d'un gluconate de calcium insuffisamment pur, ont été reprises par notre camarade de laboratoire et ami Raoul PARIS : ce sont ses résultats que nous donnons pour l'acide gluconique. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de nos remerciements.

Cm ³ de solution d'acide gluconique M/50 mis en œuvre (5 cm ³ periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'acide gluconique
2	1 3/4	3,22	4,02
		3,22	4,02
		3,25	4,06
		3,24	4,05
4		6,30	3,94
		6,34	3,95
		6,30	3,94
		6,36	3,98
4	18	6,92	4,32
		6,97	4,36

Par conséquent, l'acide periodique oxyde rapidement l'acide gluconique qui fixe 4 atomes d'oxygène par molécule. Il y a donc lieu de rechercher le formol ou les produits réducteurs.

Recherche du formol. — a) *Méthode au dimédon.* — Nous avons recherché le formol, dans les conditions établies, au moyen du dimédon. On obtient un précipité très net, presque immédiat, bien cristallisé, ayant l'aspect caractéristique de la méthylènediméthone. Le dosage par pesée, selon la technique établie, fournit les résultats suivants :

Cm ³ de solution d'acide gluconique M/50 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Poids en grammes du précipité de méthylène- diméthone après 3 heures d'étuve à + 100°	Nombre de molécules de formol produites par une molécule d'acide gluconique
2	1 3/4	0,0102	0,87
		0,0098	0,84
		0,0200	0,86
		0,0203	0,87
4	18	0,0208	0,89
		0,0207	0,89

Une molécule d'acide gluconique fournit donc près de 1 molécule de formol.

b) *Méthode mercurimétrique.* — En appliquant la technique précédemment indiquée aux essais restants, on observe une abondante précipitation de mercure réduit dont le dosage iodométrique amène aux résultats ci-dessous.

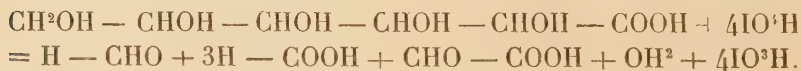
Cm ³ de solution d'acide gluconique M/50 mis en œuvre.	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'iode décimal consommés.	Nombre d'atomes d'oxygène fixés par les produits réducteurs d'une molécule d'acide gluconique.
4	1 3/4	2,83	1,77
		2,85	1,78

Conclusions. — *L'acide periodique oxyde l'acide gluconique qui consomme 4 atomes d'oxygène par molécule. De même que pour les acides tartrique et saccharique, la quantité d'oxygène fixé, d'abord stationnaire, augmente après un certain temps.*

L'oxydation donne lieu à la production de formol en quantité voisine de une molécule (0,89 molécule), accompagné de produits réducteurs.

Le dosage mercurimétrique indique que par cette méthode les produits réducteurs peuvent fixer environ 2 atomes d'oxygène (1,78). A côté d'une molécule de formol, il doit donc y avoir une molécule d'un autre produit également mercurico-réducteur.

En se basant sur les faits ci-dessus et sur les faits précédemment établis avec l'acide tartrique et les polyols, l'équation de la réaction pourrait alors s'écrire :



Cette équation exprime donc, pour une fixation de 4 atomes d'oxygène, la formation de 3 molécules d'acide formique, une molécule de formol et une molécule d'acide glyoxylique. Comme pour les acides tartrique et saccharique, il y avait donc intérêt à rechercher l'acide glyoxylique dans les produits d'oxydation de l'acide gluconique.

Cette recherche de l'acide glyoxylique a été faite par la technique indiquée à propos de l'acide tartrique.

Nous avons ainsi obtenu une petite quantité d'acide qui, sans aucune purification, fondait à 129-130°, (Therm. = 132°-132°,5).

L'acide glyoxylique est donc un des produits d'oxydation de l'acide gluconique par l'acide periodique.

Acide saccharique

$\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}, \text{ou } \text{C}^6\text{H}_{12}\text{O}_8 = 210.$

Nous avons opéré, dans les conditions habituelles, sur une solution M/50 d'acide saccharique, à 4 gr. 20 pour 1000, obtenue en saturant exactement par l'acide sulfurique normal du saccharate acide de potassium à 97,50 pour 100 qui nous a été obligeamment fourni par M. FLEURY et répondant à la formule :

$\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOK} = 248.$

Tous calculs faits, la solution d'acide saccharique M/50 répond à la formule suivante :

Saccharate acide de potassium (titre 97,50)	0 gr. 2543
Acide sulfurique normal	2 cm ³
Eau distillée q. s. pour	50 cm ³

Dosage de l'acide periodique en excès. — Méthode à l'acide arsénieux. — Les mélanges d'oxydant et le polyalcoool effectués à la température de + 19°,5 ont fourni les résultats suivants, après dosage de l'excès d'acide periodique :

Cm ³ de solution d'acide saccharique M/50 mis en œuvre (5 cm ³ periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décimal consommés	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'acide saccharique
2	1	2,51	3,14
2	2	2,54	3,17
4		4,89	3,06
2	24	2,80	3,50
4		5,45	3,41

Ces chiffres indiquent une oxydation rapide, et régulière de l'acide saccharique dans les premières heures : à ce moment, une molécule d'acide saccharique consomme 3 atomes d'oxygène. Au bout de 24 heures, comme dans le cas de l'acide tartrique, la consommation d'acide periodique est augmentée. Quoi qu'il en soit, il y a lieu, par suite, de rechercher le formol ou les produits réducteurs.

Action des produits d'oxydation de l'acide saccharique sur le dimédon. — Si l'on utilise ce réactif, comme il est dit page 140, on n'observe pas de précipitation immédiate, non plus qu'au bout de 24 heures. Si l'on ajoute alors 1 cm³ de solution de formol environ N/10, il se produit une précipitation nette après 5 minutes.

L'acide saccharique n'a donc pas donné naissance à du formol, et le milieu considéré n'a pas d'action empêchante sur la précipitation de cet aldéhyde.

Emploi de l'iodomercurate de potassium pour la recherche des produits réducteurs. — En appliquant la technique connue à deux des essais restants, on constate une réduction immédiate. Le dosage du mercure précipité fournit les résultats suivants :

Cm ³ de solution d'acide saccharique M/50 mis en œuvre (5 cm ³ periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décimormal consommés	Atomes d'oxygène fixés par les produits réducteurs d'une molécule d'acide saccharique
4	1	3,25	2,03
	2	3,18	1,98

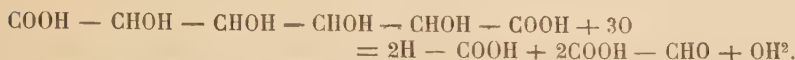
Conclusions. — 1°) *En une heure environ, l'acide saccharique fixe 3 atomes d'oxygène, sous l'influence de l'acide periodique. Cette fixation augmente avec le temps.*

2°) *Le liquide oxydé ne contient pas de formol ; si l'on vient à en ajouter sa précipitation par le dimédon n'est pas empêchée.*

3°) *Il se forme cependant des produits mercurico-réducteurs capables de fixer 2,03 à 1,98 atomes d'oxygène.*

Les faits observés, analogues à ceux présentés par l'acide tar-

trique et l'acide gluconique, s'interprètent de même, et l'équation suivante exprimerait la réaction d'oxydation fondamentale :



Cette équation qui traduit tous les faits expérimentaux observés par nous, prévoit donc la *formation de deux molécules d'acide formique et deux molécules d'acide glyoxylique*.

On peut remarquer que, dans ces conditions, les deux fonctions alcool secondaire voisines des fonction acides subiraient une *déshydrogénation* en devenant une fonction aldéhyde, comme dans le cas de l'acide tartrique, tandis que les deux autres qui ne sont point dans le voisinage immédiat du carboxyle, réagiraient comme dans le cas des polyols, en fixant chacune un atome d'oxygène et donnant alors de l'acide formique.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE IV

L'étude de l'oxydation des acides-alcools choisis, par l'acide periodique en excès, permet de dégager les faits suivants :

1°) *L'acide periodique est sans action sur les acides-alcools qui ne possèdent pas au moins deux fonctions alcool contiguës.*

2°) *L'acide periodique n'agit pas plus sur les fonctions alcool primaire et secondaire que tertiaire uniques (acides glycolique, malique, citrique).*

3°) *L'acide periodique oxyde les acides-alcools qui possèdent au moins deux fonctions alcool voisines (acides tartrique, saccharique, gluconique).*

Dans ce cas, il y a séparation des groupements



qui donnent autant de molécules d'acide glyoxylique ; les fonctions alcool secondaire non soudées aux fonctions acide absorbent autant d'atomes d'oxygène et fournissent de l'acide formique, tandis que les fonctions alcool primaire sont oxydées à l'état de formol comme dans le cas des polyalcools.

CHAPITRE V

Action de l'acide periodique sur les oses.

Nous étudierons successivement le plus simple des céto-ses, la dioxyacétone, puis un aldohexose, le glucose, enfin, un céto-hexose, le lévulose.

Dioxyacétone (Propanediolone).



Nous avons utilisé une solution à 5 gr. 20 pour 1000 (concentration un peu supérieure à M/20), dans les conditions habituelles, à la température de + 22°, obtenue à l'aide d'un échantillon purifié par cristallisation dans l'alcool éthylique (1).

Dosage de l'acide periodique en excès. — Méthode à l'acide arsénieux. — Après détermination de l'excès d'oxydant, les mélanges d'acide periodique et de dioxyacétone ont fourni les consommations en oxygène indiquées par le tableau suivant :

Cm ³ de solution de dioxyacétone à 5 gr., 20 p. 1000 mis en œuvre (5 cm ³ periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de dioxyacétone
2	1	2,43	1,051
4		4,66	1,008
4		4,57	0,988
2	24	2,52	1,090
4		4,71	1,018

(1) Nous devons cet échantillon purifié à l'obligeance de M. G. POIROT que nous tenons à remercier ici.

On en déduit que l'acide periodique oxyde complètement la dioxycétone en une heure et qu'une molécule de dioxycétone fixe, dans ces conditions, 1 seul atome d'oxygène.

Il y a lieu, par suite, de rechercher le formol ou les produits réducteurs, dans le liquide d'oxydation.

Recherche du formol. — a) *Méthode au dimédon.* — En opérant selon la technique précédemment décrite, on obtient, en deux minutes, des précipités devenant volumineux par la suite, ayant un aspect analogue à celui de la méthylènediméthone.

Les résultats sont les suivants :

Cm ³ de solution de dioxycétone à 5 gr. 20 p. 1000 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de solution de dimédon à 0,40 p. 100 intervenus	Poids en grammes du précipité de méthylène diméthone après 3 heures d'étuve à + 100°	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de dioxycétone
2	1	12	0,0304	0,900
4	24	24	0,0610	0,903

On constate donc qu'une molécule de dioxycétone fournit sensiblement une molécule de formol (0,9 molécule).

b) *Méthode mercurimétrique.* — L'application de ce procédé aux essais restants donne lieu immédiatement à une abondante réduction. Le dosage iodométrique du précipité mercuriel fournit les résultats suivants :

Cm ³ de solution de dioxycétone à 5 gr. 20 p. 1000 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décimormal consommés	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de dioxycétone
4	1	4,74	1,025
4	2	4,47	0,967
2	24	2,36	1,021

Comme dans le cas des polyols, le dosage du formol par mercurimétrie conduit à des résultats plus élevés que par le dimédon ; mais, la différence est suffisamment faible pour admettre que, en pratique, il n'y a pas d'autres produits ré-

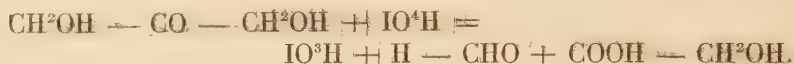
ducteurs que le formol. Le dosage par mercurimétrie confirme, en somme, le dosage au dimédon : formation d'une seule molécule de formol par molécule de dioxyacétone.

En résumé, sous l'influence de l'acide periodique :

1°) Une molécule de dioxyacétone consomme 1 atome d'oxygène, en réduisant une molécule d'acide periodique ; l'oxydation est complète en une heure.

2°) Une molécule de dioxyacétone donne naissance sensiblement à une molécule de formol.

On peut traduire par l'équation ci-dessous les faits observés : fixation d'un atome d'oxygène et production d'une molécule de formol :



Cette équation prévoit donc la production d'une molécule d'acide glycolique. Or, on sait que cet acide n'agit pas sur l'acide periodique, comme on l'a montré plus haut. Il est aussi sans action sur l'iodomercurate alcalin et le dimédon. On s'explique ainsi la concordance des résultats obtenus avec ces réactifs, le formol les influençant seul. L'équation ci-dessus demande évidemment, pour être confirmée, la caractérisation de l'acide glycolique dans les produits de l'oxydation de la dioxyacétone. Les expériences suivantes, effectuées par M. FLEURY (21) sont consacrées à cette caractérisation.

Caractérisation de l'acide glycolique dans les produits d'oxydation de la dioxyacétone par l'acide periodique. Principe. —

On traite une solution de dioxyacétone par de l'acide periodique en quantité strictement nécessaire pour oxyder ce sucre complètement. Si l'oxydation donnée plus haut est exacte, la solution ainsi obtenue ne contient plus que de l'acide iodique, du formol et l'acide glycolique. Son acidité libre à la phthaléine doit correspondre à la teneur présumée en acide iodique et en acide glycolique. On la neutralise exactement à la phthaléine par une solution titrée d'eau de baryte. L'iodate de baryum pratiquement insoluble précipite, tandis que le glycolate de baryum très soluble doit rester dans le filtrat. Mais ce sel étant très peu soluble dans l'alcool, l'addition au filtrat de 3 volumes d'alcool doit précipiter le glycolate de baryum qui se trouve ainsi séparé du formol.

La caractérisation de l'acide glycolique dans ce sel se fera :

1°) Par une réaction colorée indiquée par ELGRÜVE (16 bis) : coloration violette par action à chaud, en milieu sulfurique, du dioxynaphtalène 1-7. ✓

2°) Par le dosage du baryum.

Technique. — Isolement du glycolate de baryum. — A 1 gr. 35 (0,15 molécule) de dioxyacétone dissoute dans 30 cm³ d'eau, ajouter 30 cm³ d'une solution d'acide periodique (représentant 150 cm³ de solution d'acide periodique M/10). On laisse 24 heures à la température du laboratoire et on neutralise à la phtaléine à l'aide d'une eau de baryte titré (26 cm³ = 10 cm³ de solution N). On en utilise 78 cm³ 6 (théorie 78 cm³). Il se produit un précipité abondant d'iodate de baryum que l'on sépare par filtration. Au filtrat, on ajoute 3 volumes d'alcool à 90°, ce qui donne lieu à un précipité lourd que l'on abandonne 24 heures au contact des eaux-mères. Ce précipité isolé, lavé et séché pesait 1 gr. 80 (théorie 2 gr. 15).

Caractérisation du glycolate de baryum. — a) *Par la réaction de ELGRÜVE.* — Dans un tube à essai, on introduit 4 mgr. de glycolate de baryum à caractériser et 2 cm³ d'une solution à 1 pour 100 de dioxynaphtalène 1-7 dans l'acide sulfurique concentré. Dans un autre tube, on met 2 mgr. d'acide glycolique pur et le même volume de réactif. Les deux tubes sont plongés en même temps dans un bain-marie bouillant en agitant. Au bout de 4 à 5 minutes, les contenus des deux tubes ont pris une teinte violet permanganate intense. Leurs teintes et leurs intensités sont identiques.

b) *Par dosage du baryum.* — Deux dosages de baryum concordants à moins de 0,5 pour 100 indiquent une teneur de 47,6 de baryum pour 100 de glycolate de baryum (théorie : 47,7).

Le corps isolé est donc bien du glycolate de baryum, qui, d'après le dosage acidimétrique, se produit en quantité prévue par la théorie.

Conclusions. — *L'oxydation de la dioxyacétone par l'acide periodique a donc lieu suivant l'équation de la page 190.*

Elle montre ce fait remarquable que, malgré la présence de deux fonctions alcool primaire, il n'y a formation que d'une molécule de formol. La deuxième fonction reste inattaquée.

Elle montre aussi que, contrairement à ce qui se passe pour la fonction acide, la fonction cétone est attaquée, et sa transfor-

mentation en fonction acide, après rupture de la chaîne, protège la deuxième fonction alcool primaire qui lui reste attachée, amenant ainsi la formation d'acide glycolique.

Glucose.

$\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$, ou $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6 = 180$.

L'action de l'acide periodique sur cet aldohexose a été étudiée dans les conditions habituelles, à la température de $+23^\circ$, sur une solution M/50 de glucose pur, anhydre, à 3 gr. 60 pour 1000.

Dosage de l'acide periodique en excès. — Méthode à l'acide arsénieux. — La détermination de l'excès d'oxydant a conduit aux résultats suivants :

Cm ³ de solution de glucose M/50 mis en œuvre (5 cm ³ periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de glucose
2	1	3,98	4,97
4		7,81	4,88
2	2	3,95	4,94
4		7,86	4,91
2	24	4,01	5,01
4		7,87	4,92

On en déduit que l'acide periodique oxyde le glucose en une heure ; il fixe, dans ces conditions, 5 atomes d'oxygène par molécule.

Il y a donc lieu de rechercher le formol ou les produits réducteurs.

Recherche du formol. — a) Méthode au dimédon. — En opérant suivant la technique décrite plus haut (avec 36 cm³ de solution de dimédon à 0,40 pour 100), on obtient des précipités se formant en 3 minutes environ, très nets au bout de 10 minutes. Leur pesée donne les résultats suivants :

Cm ³ de solution de glucose M/50 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Poids en grammes du précipité de méthylène-diméthone après 5 heures d'étuve à + 105°	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de glucose
2	1	0,0113	0,966
	2	0,0115	0,984
	24	0,095	0,813

Une molécule de glucose fournit donc sensiblement une molécule de formol.

b) *Méthode mercurimétrique.* — L'application de ce procédé amène une réduction immédiate. Le dosage du mercure réduit donne les chiffres consignés dans le tableau ci-dessous :

Cm ³ de solution de glucose M/50 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décinormal consommés	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de glucose
4	1	1,91	1,19
	2	1,57	0,98
	24	1,74	1,09

Ces résultats sont en concordance convenable avec ceux qui précèdent.

Dosage de la somme formol + acide formique. — Sachant que l'oxydation du glucose par l'acide periodique est complète en une heure et s'accompagne de la réduction de 5 molécules d'acide periodique, on en déduit que 10 cm³ de periodate de sodium M/40, quantité de periodate mise en œuvre dans la technique établie, oxyderont, au maximum, 0 gr. 009 de glucose ou 10 cm³ de solution M/200.

Comme il faut un excès de periodate, pour 10 cm³ de periodate M/40, on prendra un volume de solution tel qu'il fournisse, en théorie, 0 gr. 00075 de formol et 0 gr. 00575 d'acide formique, en admettant *a priori* qu'une molécule de glucose

donne une molécule de formol, et cinq molécules d'acide formique.

Théoriquement, ces quantités de formol et d'acide formique seront oxydées par 3 cm³ 50 de permanganate N/10 et, pratiquement, par 7 cm³.

Relativement à la quantité d'acide sulfurique à employer pour neutraliser l'excès de carbonate de sodium après réduction du permanganate, l'essai préliminaire indispensable montre qu'il faudra faire intervenir 1 cm³ d'acide sulfurique à 20 pour 100.

Ces seules modifications prévues à apporter à la technique étant connues, on prépare trois mélanges analogues au suivant :

Solution de periodate de sodium M/40	10 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en volume	1 cm ³
Solution de glucose pur desséché 48 h. à + 113°, M/200, préparée au moment du besoin	5 cm ³
Eau distillée	2 cm ³

On réalise également trois témoins, en remplaçant la solution de glucose par un égal volume d'eau. L'oxydation a lieu à la température de + 18°, un temps variable suivant les essais. On procède ensuite au dosage de la somme formol + acide formique selon la technique établie précédemment. Remarquons que la réduction du permanganate commence à froid dans les essais et qu'après chauffage au bain-marie les témoins présentent une très légère réduction.

Les résultats calculés comme il est dit page 87, sont les suivants :

Cm ⁵ de solution de glucose M/200 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de permanganate décinormal consommés (Théorie : 2 cm ³ 33)	Nombre de molécules d'acide formique produites par une molécule de glucose (théorie : 5)
5 cm ³ $\times$ 2/3	20	2,49	5,13
	45	2,37	5,19
	68	2,47	5,25

La moyenne des chiffres obtenus est de 5,19, celle des do-

sages du formol au moyen du dimédon étant de 0,921 et au moyen du réactif de NESSLER 1,089 (1).

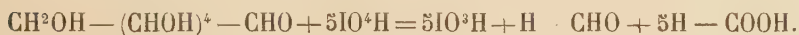
Conclusions. — Les dosages et essais précédents montrent que :

1°) *L'acide periodique oxyde totalement le glucose en 1 heure. Une molécule de glucose fixe 5 atomes d'oxygène en réduisant 5 molécules d'acide periodique.*

2°) *Les produits d'oxydation sont, en pratique, constitués exclusivement par du formol et de l'acide formique.* Le formol est caractérisé au moyen du dimédon et par son pouvoir réducteur sur l'iodomercurate de potassium en solution alcaline. Son dosage, à l'aide de ces réactifs, fournit des résultats sensiblement concordants et conduit à mettre en évidence la production d'une molécule de formol par molécule de glucose.

Le dosage différentiel de l'acide formique au moyen de permanganate conduit à admettre la formation de près de 5 molécules d'acide formique par molécule de glucose.

Ces résultats nous amènent donc à proposer l'équation suivante qui rend parfaitement compte des faits observés :



Cette formule montre que la réaction exige 5 atomes d'oxygène comme dans le cas du mannitol et que la fonction aldéhyde qui, isolée ne semble pas réagir, est, dans le cas du glucose, facilement attaquée comme l'est la fonction cétone de la dioxyacétone. Elle est, après rupture de la chaîne, transformée en acide formique. La chaîne à 6 atomes de carbone du glucose se trouve donc scindée en 6 molécules extrêmement simples et ceci, d'une façon pratiquement quantitative.

Nous avons vu comment on peut mettre ce fait en évidence, soit par le dosage de l'acide periodique en excès, du formol, ou de la somme formol + acide formique. Chacun de ces procédés est sans doute susceptible de constituer une méthode de dosage du glucose avec une précision variable.

(1) Certaines considérations nous ayant amené à admettre la formation possible d'oxyde de carbone, nous avons tenu à écarter cette hypothèse, en vérifiant, par un dispositif *ad hoc*, que la réaction ne donnait lieu à aucun dégagement gazeux.

Levulose

$\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$, ou $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6 = 180$.

L'oxydation de ce céto-hexose par l'acide periodique a été étudiée dans les conditions habituelles, à la température de $+ 20^\circ$, sur une solution M/50 de lévulose.

Dosage de l'acide periodique en excès. — *Méthode à l'acide arsénieux.* — Cette opération a fourni les résultats ci-dessous :

Cm ³ de solution de lévulose M/50 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'acide arsénieux décimal consommés	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de lévulose
2	1	3,35	4,19
4		6,53	4,08
2	2	3,38	4,22
4		6,54	4,09
2	24	3,38	4,22
4		6,65	4,16

L'oxydation du lévulose par l'acide periodique est donc achevée au bout d'une heure ; elle s'accompagne de la fixation de 4 atomes d'oxygène, environ, par molécule de lévulose. La recherche du formol ou des produits réducteurs, s'impose, par suite.

Recherche du formol. — a) *Méthode au dimédon.* — En opérant comme pour le glucose, on obtient, au bout de 7 à 10 minutes, d'abondants précipités ayant l'aspect de la méthylènediméthone. Leur pesée conduit aux résultats suivants :

Cm ³ de solution de lévulose M/50 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Poids en grammes du précipité de méthylènediméthone après 3 heures d'étuve à $+100^\circ$	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de lévulose
2	1	0,0141	1,21
	2	0,0140	1,19
	24	0,0145	1,24

Une molécule de lévulose fournit donc un peu plus d'une molécule de formol.

b) *Méthode mercurimétrique.* — La mise en œuvre du réactif de NESSLER fournit un abondant précipité immédiat de mercure réduit dont le dosage iodométrique donne les chiffres suivants :

Cm ³ de solution de lévulose M/50 mis en œuvre	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ d'iode décinormal consommés	Pouvoir mercurico-réducteur exprimé en molécules de formol pour une molécule de lévulose
4	1	2,99	1,86
	2	2,81	1,75
	24	3,13	1,95

Une molécule de lévulose fournit donc sensiblement 2 molécules de produits réducteurs totaux exprimés en formol.

Dosage de la somme formol + acide formique. — Sachant que l'oxydation du lévulose par l'acide periodique est complète en une heure et s'accompagne de la réduction de 4 molécules d'acide periodique, on en déduit que 10 cm³ de periodate de sodium M/40, quantité de periodate mise en œuvre dans la technique établie, oxyderont, au maximum, 0 gr. 01125 de lévulose, ou 10 cm³ de solution M/160.

Comme il faut un excès de periodate, pour 10 cm³ de periodate M/40, on prendra seulement 0 gr. 005625 de lévulose, ou 5 cm³ de solution M/160.

On fait agir, selon la technique habituelle, sur un volume représentant, après action de l'acide periodique, et élimination de l'excès de cet acide, les 2/3 de la prise d'essai, 8 cm³ de permanganate N/10.

La quantité d'acide sulfurique à 20 pour 100 à employer pour neutraliser l'excès de carbonate de sodium, après réduction, est toujours de 1 cm³, comme pour le glucose.

On prépare donc quatre mélanges identiques au suivant :

Solution de periodate de sodium M/40	10 cm ³
Solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 en vo-	
lume	1 cm ³

Solution de lévulose pur, desséché 4 jours dans le vide sulfurique, M/160, préparée au moment du

besoin 5 cm³
Eau distillée 2 cm³

On réalise également deux témoins, en remplaçant la solution de lévulose par un égal volume d'eau.

L'application de la technique connue, fournit les résultats suivants :

Cm ³ de solution de lévulose M/160 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures	Cm ³ de solution décinormale de permanganate consommés
5 cm ³ $\times$ 2/3	1	3,18
		3,25
		3,25
		3,32

ce qui, rapporté à 5 cm³, représente :

au lieu de 3 cm³, 18 : 4 cm³, 77,
« 3 cm³, 25 : 4 cm³, 875,
« 3 cm³, 32 : 4 cm³, 98.

Pour ramener ces chiffres à 1 cm³ de solution M/10 de lévulose, il suffit de les multiplier par 0,32.

On arrive finalement à ce résultat que les produits résultant de l'action de l'acide periodique sur 1 cm³ de solution M/10 de lévulose ont consommé, dans ces conditions, en cm³ de permanganate N/10 : 15,26. 15,60. 15,94, soit en moyenne 15,6, ce qui représente sensiblement une consommation de 8 atomes d'oxygène par molécule de lévulose oxydé. (Théorie pour 8 atomes : 16 cm³).

Or, l'examen de la formule brute du lévulose montre que pour transformer C⁶H¹²O⁶ en CO² et H²O il faut 12 atomes d'oxygène :



Comme au moyen de l'acide periodique on a déjà fixé 4 atomes d'oxygène, les 8 atomes d'oxygène fournis par le permanganate représentent tout juste (12 — 4) l'oxygène nécessaire pour compléter l'oxydation totale du lévulose en gaz carbonique et eau.

On peut, semble-t-il, conclure avec quelque vraisemblance, que tous les produits résultant de l'action de l'acide perio-

dique sur le lévulose sont transformables en gaz carbonique et eau par le permanganate en milieu alcalin, ce qui d'ailleurs n'exclut pas la présence possible de corps autres que le formol et l'acide formique.

Bien mieux, on peut même en conclure qu'il y a forcément, à côté du formol et de l'acide formique, d'autres corps oxydables ; en effet, si sur 8 atomes d'oxygène on en attribue 2 à l'oxydation de la molécule de formol dont l'existence a été établie plus haut, il reste 6 atomes d'oxygène qui seraient susceptibles d'oxyder 6 molécules d'acide formique ; mais on ne peut concevoir la formation de ces 6 molécules, puisque sur les 6 atomes de carbone du lévulose, 5 seulement restent disponibles, l'un des 6 ayant été déjà transformé en formol. *Il y a donc un autre produit susceptible de fixer 2 atomes d'oxygène.*

Interprétation. — Pour interpréter l'action de l'acide periodique sur le lévulose, on s'appuiera, non seulement sur les faits expérimentaux établis ci-dessus, mais aussi sur les résultats obtenus avec les autres corps étudiés.

L'équation destinée à représenter cette action doit tenir compte des faits ci-dessous :

1°) Le lévulose consomme pour son oxydation par l'acide periodique 4 atomes d'oxygène (contrairement au glucose qui en consomme 5).

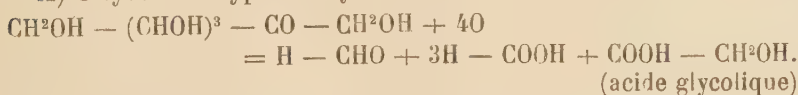
2°) La quantité de formol déterminée au dimédon est un peu supérieure à 1 molécule (environ 1,25 molécule par molécule de lévulose).

3°) Le pouvoir mercurico-réducteur donne, exprimé en formol, environ 1,75 molécule.

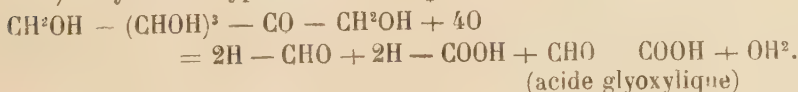
Cette discordance très marquée (qu'on n'observe pas avec le glucose) indique à côté du formol et de l'acide formique, la présence *d'autres corps*.

En tenant compte des résultats acquis, on arrive à deux formules qui, toutes deux, consomment 4 atomes d'oxygène :

A) Oxydation type dioxyacétone :



B) Oxydation type acide tartrique :



Dans l'équation A, l'extrémité de la chaîne $\text{— CO — CH}^2\text{OH}$ se conduirait comme dans la dioxyacétone où elle donne de l'acide glycolique. Au contraire, dans l'équation B, le groupement alcool primaire voisin du carbonyle se conduirait comme celui de l'autre extrémité, pour donner du formol, tandis que le groupement carbonyle et le groupement alcool secondaire voisin — CHOH — CO — se conduirait comme le groupement carboxyle et alcool secondaire de l'acide tartrique — CHOH — COOH , pour donner de l'acide glyoxylique.

Chacune de ces 2 équations montre bien, à côté du formol et de l'acide formique, d'autres corps, comme le font prévoir les résultats de l'oxydation permanganique.

L'équation A s'accorde avec le fait que l'oxydation du lévulose mène, en première approximation, à 1 molécule de formol et non pas à 2 ; par contre, elle n'explique pas la présence, à côté du formol, d'une certaine quantité d'autres produits mercurico-réducteurs, car l'acide glycolique prévu dans l'équation A ne l'est pas. Par contre, l'équation B, qui implique la formation d'acide glyoxylique, corps mercurico-réducteur, explique fort bien cette présence. Mais cette équation B a contre elle la formation prévue et non retrouvée de 2 molécules de formol.

L'hypothèse qui concilierait tous les faits expérimentaux serait d'admettre que l'oxydation a lieu selon les deux équations A et B simultanément, la réaction correspondant à l'équation A étant la réaction principale.

On arriverait ainsi à conclure que *la solution résultant de l'oxydation du lévulose par un excès d'acide periodique contiendrait au moins les quatre corps suivants : formol, acide formique, acide glycolique et acide glyoxylique.*

RESUME DU CHAPITRE V

Les oses, comme les polyols et certains acides-alcools, sont attaqués très régulièrement par l'acide periodique, mais, la présence des fonctions aldéhyde et cétone amène des perturbations ne permettant plus de formuler des règles aussi générales que dans le cas des polyalcools.

Cependant, la fonction alcool primaire donne toujours du formol (dioxyacétone, glucose, lévulose), à moins que la fonc-

tion cétone ne la protège et, en s'oxydant, se sépare avec elle sous forme d'acide glycolique (dioxyacétone, lévulose (?).)

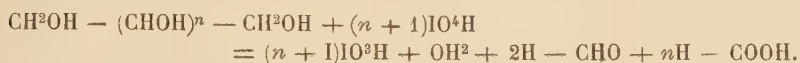
La fonction alcool secondaire par fixation d'un atome d'oxygène est encore transformée en acide formique (glucose-lévulose).

Enfin, la fonction aldéhyde donne de l'acide formique (glucose) et la fonction cétone reste soudée au carbone voisin en donnant un acide à deux atomes de carbone ; cet acide est, suivant les cas, soit l'acide glycolique si le carboxyle reste soudé au carbone portant la fonction alcool primaire (cas de la dioxyacétone et probablement du lévulose), soit l'acide glyoxylique si le carboxyle reste soudé au carbone portant une fonction alcool secondaire (cas, partiellement, du lévulose).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

1°) Grâce à la mise au point de techniques spéciales, nous confirmons les conclusions que MALAPRADE avait tirées de son étude de la réaction de l'acide periodique sur les polyalcools.

La réaction de beaucoup la plus importante peut être traduite par le schéma que cet auteur en a donné :



Cette réaction, ainsi vérifiée, a été étendue au dulcitol, au volémitol et à l'inositol. Dans ce dernier cas, la réaction est bien plus lente (16 à 20 heures au lieu de 2 heures environ) et on ne peut déceler de formol parmi les produits d'oxydation. Ce fait apparaît comme une conséquence de l'absence, dans la molécule, de fonctions alcool primaire.

2°) L'acide periodique est sans action non seulement sur les corps à fonction alcool simple (alcool méthylique, éthylique, etc...) mais même sur la pentaérythrite $(\text{CH}^2\text{OH})^4 \equiv \text{C}$ qui, tout en possédant 4 fonctions alcool, présente cette particularité que toutes ces fonctions sont séparées l'une de l'autre par un atome de carbone. Ce fait montre le rôle primordial de la contiguïté de 2 fonctions alcool pour permettre l'attaque par l'acide periodique (1).

3°) Cette conclusion se trouve amplement confirmée par l'étude d'un certain nombre d'acides-alcools. Les acides glycolique, malique, citrique qui ne contiennent qu'une fonction alcool ne sont nullement attaqués. Par contre, les acides tartrique, gluconique et saccharique qui présentent des fonctions glycols α , sont rapidement (1 à 2 heures) détruits à froid.

On retrouve les produits d'oxydation auxquels donne lieu

(1) Il est curieux de remarquer que Rudolf CRIGEE (12), en particulier avec la pentaérythrite, arrive à des résultats identiques, en utilisant les sels de plomb IV que ses recherches amènent à considérer comme un réactif spécifique des glycols.

l'attaque des polyalcools : c'est-à-dire le formol, à partir du carbone portant une fonction alcool primaire et l'acide formique, par attaque du carbone à fonction alcool secondaire, *sauf toutefois si ce carbone est lié à un carboxyle*. Dans ce dernier cas, il reste soudé à ce carboxyle et se transforme en aldéhyde, d'où formation de l'acide glyoxylique $\text{COOH} - \text{CHO}$. C'est ainsi que l'acide tartrique, malgré la présence de deux fonctions alcool secondaire, ne fixe qu'un atome d'oxygène, en donnant deux molécules d'acide glyoxylique (1).

4°) L'étude à ce même point de vue de trois oses, la dioxyacétone, le glucose et le lévulose montre également la persistance des produits d'oxydation révélés par l'étude de polyols et en même temps l'influence perturbatrice exercée par les fonctions cétone et aldéhyde.

Ces trois corps sont aussi rapidement disloqués que les polyols par l'acide periodique à froid, mais avec quelques particularités remarquables.

Le glucose demande pour son oxydation 5 atomes d'oxygène, comme le mannitol, en donnant une molécule de formol par sa fonction alcool primaire et cinq molécules d'acide formique, ce qui montre que, par suite du voisinage de la fonction alcool, la fonction aldéhydique a été également oxydée.

La dioxyacétone qui demande, pour son oxydation, un seul atome d'oxygène, ne donne, malgré la présence de deux fonctions alcool primaire, qu'une seule molécule de formol, les deux autres atomes de carbone restant liés sous forme d'acide glycolique.

Quant au lévulose, il exige, pour son oxydation, 4 atomes d'oxygène, au lieu de 5 pour le glucose.

Ce fait s'accorde avec la fixation d'un seul atome d'oxygène par la dioxyacétone, mais la réaction est plus complexe ; la réaction principale paraît, en effet, calquée sur celle de la dioxyacétone, en donnant donc lieu à du formol et probablement de l'acide glycolique (avec de l'acide formique pour les autres fonctions alcool secondaire) ; mais, à côté de cette réaction, les faits expérimentaux obligent à admettre qu'une partie du

(1) Notons que R. GRIEGEE, dans l'étude citée plus haut (*loc. cit.*), a obtenu, par oxydation du tartrate d'éthyle à l'aide de l'acétate de plomb IV, 2 molécules de glyoxylate d'éthyle.

lévulose est oxydée sur le type tartrique, avec formation probable d'acide glyoxylique.

Ces recherches montrent l'intérêt de cette réaction qui, dans les corps polyhydroxylés, apparaît ainsi spécifique des glycol α . Elles apportent une contribution à son étude en montrant l'influence qu'exercent sur la nature des produits d'oxydation les carbones voisins des carbones à fonction alcool et porteurs des fonctions différentes susceptibles soit de résister à l'attaque, soit de participer à la réaction.

Par sa netteté, sa facilité d'emploi, la simplicité relative des produits d'oxydation, cette réaction paraît susceptible d'éclairer la composition de certains corps organiques. Elle semble permettre également des applications analytiques variées.

VU, BON A IMPRIMER :

Le Président de la Thèse,

HÉRISSEY.

VU :

Le Doyen de la Faculté,

GUÉRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

1. ABEL (E). — Un cas de catalyse qui peut être calculé par avance. *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1922, **41**, p. 610.
2. AMBERT (P.). — *Entraînement des sucres et des polyols par le sulfate de cuivre et la baryte*. Thèse Doctorat Université (Pharmacie), 1929, FLOCH, MAYENNE.
3. AMMERMULLER et MAGNUS. — *Annal. Phys. Chem.*, 1833, **28**, p. 154, 514 (d'après PASCAL).
4. ANDERSON (R.-J.). — Synthesis of phytic acid. *Journ. Biol. Chem.*, 1920, **43**, p. 117.
5. AUGER. — Sur les périodates alcalins. *C. R. Ac. Sc.*, 1912, **154**, p. 1699.
6. BARNEBEY. — Determination of periodates, iodates, bromates and chlorates in the presence of each other. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, p. 330.
7. BELL et DOISY — *Journ. Biol. Chem.*, 1920, **44**, p. 55 (d'après P. FLEURY et Zaharie SUTU).
8. BOUGAULT (J.). — Sur l'acide benzoylacrylique. Condensation de l'acide glyoxylique avec quelques cétones. *C. R. Ac. Sc.*, 1909, **148**, p. 1270.
9. BOUGAULT (J.) et GROS (R.). — Nouvelles applications du réactif de NESSLER. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1922, **26**, p. 5.
10. BOUGAULT (J) et GROS (R.). — Sur les méthodes de dosage de l'aldéhyde formique par oxydation. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1922, **26**, p. 41.
11. COPAUX (H.). — Procédé rapide pour doser l'acide phosphorique. *C. R. Ac. Sc.*, 1921, **173**, p. 656.
12. GRIEGEE (R.). — Eine oxydative Spaltung von Glykolen (II Mitteil über oxydationen mit Blei (IV)-salzen). *Ber. Deutsch. Chem. Gesells.*, 1931, **64**, p. 260.
13. DENIGÈS. — Déterminations quantitatives des plus faibles quantités de phosphore dans les produits biologiques par la méthode coeruleo-molybdique. *C. R. Soc. Biol.*, 1921, **94**, p. 875.

14. DENIGÈS. — *Précis de Chimie Analytique*. 6^e édit., 2 vol. Paris, Maloine, 1931, tome I, p. 234.
15. DŒUVRE (J.). — Dosage de formol. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1927, **41**, p. 1145.
16. DUBOIS (P.). — Sur la réduction du permanganate par le sulfate de manganèse. *C. R. Ac. Sc.*, 1932, **194**, p. 2231.
- 16 bis. ELGRUVE. — *Zeitsch. analy. Chem.*, 1922, **89**, p. 121-125.
17. FLEURY (P.) et LANGE (J.). — Sur l'oxydation des acides alcools et des sucres par l'acide periodique. *C. R. Ac. Sc.*, 1932, **195**, p. 1395.
18. FLEURY (P.) et LANGE (J.). — Sur le dosage de l'acide periodique en présence de l'acide iodique. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1933, **27**, p. 107.
19. FLEURY (P.) et LANGE (J.). — Etude de l'action de l'acide periodique sur les composés polyhydroxylés. 1^{re} partie : Techniques utilisées. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1933, **27**, p. 196.
20. FLEURY (P.) et LANGE (J.). — Etude de l'action de l'acide periodique sur les composés polyhydroxylés. 2^e partie : Action de l'acide periodique sur les acides alcools. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1933, **27**, p. 313.
21. FLEURY (P.) et LANGE (J.). — Etude de l'action de l'acide periodique sur les composés polyhydroxylés. 3^e partie : Action de l'acide periodique sur les sucres (oses). *Journ. Pharm. et Chim.*, 1933, **27**, p. 409.
22. FLEURY (P.) et MARQUE (J.). — Etude de l'action de l'iodomercurate de potassium en milieu alcalin sur les polyols et les corps voisins. Applications analytiques. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1929, **10**, p. 241.
23. FLEURY (P.) et ZAHARIE SUTU. — Essai des glycérophosphates par la méthode de COPAUX. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1927, **5**, p. 56.
24. FONTES (G.) et THIVOLLE (L.). — Recherches expérimentales sur le microdosage des substances glucidiques réductrices du sang. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1927, **9**, p. 353.
25. GALIMARD (J.). — *Dosage des acides organiques par l'acide iodique en présence de l'acide sulfurique*. Thèse pour obtenir le grade de pharmacien de 1^{re} classe, 1900, REY, Lyon.
26. IONESCU (MIRCEA V.). — Une nouvelle réaction d'identification de l'urotropine et de l'aldéhyde formique. Méthode rapide de différenciation analytique de ces deux substances

- dans un mélange. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1928, **43**, p. 677.
27. KAMMERER (H.). — Studien über die Sauerstoffverbindungen der Halogené. *Ann. Phys. Chem.*, 1869, **138**, p. 406.
28. LEBEAU et COURTOIS. — *Traité de Pharmacie Chimique*. 2 vol., Paris, Masson, 1929, tome II, p. 1153-1155.
29. LOEW et ASO. — *Bull. Coll. Agric. Tokio*, 1906, **7**, p. 1 (d'après PASCAL).
30. MALAPRADE (L.). — Titrage potentiométrique de quelques acides oxydants. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1926, **39**, p. 325.
31. MALAPRADE (L.). — Action des polyalcools sur l'acide périodique. Application analytique. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1928, **43**, p. 683.
32. MELLOR (J.-W.). — *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*. 2 vol., London, 1931, tome II, p. 393. *Ibid.*, p. 412.
33. MULLER (E.) et JACOB. — Die Einwirkeng von Persulfat auf Iodat und die Bestimmung von Periodat neben Persulfat. *Zeitsch. anorg. Chem.*, 1913, **82**, p. 308.
34. MULLER (E.) et WEGELIN (C.). — Zur Bestimmung von Periodat neben Iodat und Iodid. *Zeitsch. analy. Chem.*, 1913, **52**, p. 755.
35. NEUBERG (C.) et BRAHN (B.). — Über die Inosinsäure. *Bioch. Zeit.*, 1907, **5**, p. 443.
36. OBERHAUSER (F.) et HENSINGER (W.). — Über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure. *Zeitsch. anorg. Chem.*, 1927, **160**, p. 366.
37. PASCAL (P.). — *Traité de Chimie Minérale*. 12 vol., Paris, Masson, 1931, tome I, p. 756.
38. PÉCHARD. — Sur le pouvoir oxydant des periodates alcalins. *C. R. Ac. Sc.*, 1899, **128**, p. 1101.
39. POSTERNAK (S.). — I. Sur la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle. Procédé de préparation. *C. R. Ac. Sc.*, 1903, **137**, p. 202.
40. POSTERNAK (S.). — II. Sur les propriétés et la composition chimique de la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle. *C. R. Ac. Sc.*, 1903, **137**, p. 337.
41. POSTERNAK (S.). — III. Sur la constitution de l'acide phospho-organique de réserve des plantes vertes et sur le produit

- de réduction du gaz carbonique dans l'acte de l'assimilation chlorophyllienne. *C. R. Ac. Sc.*, 1903, **137**, p. 439.
42. POSTERNAK (S.). — Sur deux sels cristallisés du principe phospho-organique de réserve des plantes vertes. *C. R. Ac. Sc.*, 1919, **168**, p. 1216.
43. POSTERNAK (S.). — Sur la synthèse de l'acide hexaphosphorique de l'inosite et son identité avec le principe phospho-organique de réserve des plantes vertes. *C. R. Ac. Sc.*, 1919, **169**, p. 138.
44. ROQUES (F.) et GERNGROSS (A.). — Préparation des periodates. *Journ. Pharm. et Chim.*, 1902, **16**, p. 120.
45. TREADWELL (F.-P.) et BOLL (M.). — *Chimie analytique*, 2^e édition française, Paris, Dunod, 1919, p. 576. *Ibid.*, Edition 1912, tome II, p. 609, 626, 627.
46. VORLANDER. — Methon als Aldehydreagens. *Zeitsch. für Anal. Chem.*, 1929, **77**, p. 241.
47. WINTERSTEIN (E.). — Ein Beitrag zur Frage der Constitution des Phytins. *Zeitsch. Physiol. Chem.*, 1908, **58**, p. 118.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
--------------------	---

PREMIERE PARTIE Etude des techniques

CHAPITRE PREMIER. — Dosage et élimination de l'acide periodique en présence d'acide iodique	11
A). — Dosage de l'acide periodique, en présence d'acide iodique, par l'acide arsénieux. Principe	11
— Etude de son action, soit seul, soit en présence des polyalcools, sur l'acide arsénieux	15
— Technique de dosage de l'acide periodique seul, ou en présence d'acide iodique, par l'acide arsénieux. Calcul..	21
— Conclusions	22
B). — Dosage de l'acide periodique, en présence d'acide iodique, par le carbonate de manganèse	22
L'acide periodique oxyde-t-il les sels de manganèse en milieu alcalin ?	23
L'acide periodique oxyde-t-il quantitativement le carbonate de manganèse ?	24
— Conclusions	33
L'oxydation du carbonate de manganèse par l'acide periodique est-elle modifiée en présence de polyalcool et de produits d'oxydation de ce dernier (formol et acide formique) ?	33
— Technique de dosage et d'élimination de l'acide periodique au moyen du carbonate de manganèse. Solutions nécessaires. Mode opératoire	38
— Conclusions	40
— Résumé du chapitre I ^{er}	41
CHAPITRE II. — Dosage d'un mélange de formol et d'acide formique en présence d'acide periodique et d'acide iodique	42
A). — Dosage de la somme formol + acide formique en présence d'acide periodique et d'acide iodique	42
1 ^o) Cas de solutions aqueuses pures de formol et d'acide formique	42
α) Méthode au chlorure mercurique	43
β) Méthode manganimétrique	43
— Résumé	50

2°) Cas de solutions aqueuses pures de formol et d'acide formique en présence d'acide iodique. Application de la méthode manganométrique	50
— Application de la technique de séparation et de dosage du mélange d'oxydes suroxygénés, provenant de l'action du sulfate de manganèse en excès sur le permanganate de potassium	51
3°) Application de la méthode manganométrique en présence d'acide iodique et d'acide periodique	58
— Elimination de l'acide periodique par le carbonate de manganèse. Vérification. Mode opératoire. Calcul du résultat théorique. Conclusion	59
— Résumé et conclusions de la première partie du chapitre II.	62
Remarques très importantes	
B). — Dosage du formol	64
1°) Méthode mercurimétrique	64
1°) Application à une solution aqueuse de formol ou d'acide formique	66
— Vérification sur le formol seul	66
2°) Cas de solutions contenant de l'acide iodique	67
3°) Cas de solutions contenant de l'acide iodique et de l'acide periodique	67
2°) Méthode au dimédon	67
— Conclusions	75
— Résumé et conclusions du chapitre 2	76
CHAPITRE III. — Techniques de dosage de l'acide periodique, du formol et de l'acide formique, après action d'un excès d'acide periodique sur un polyalcool	77
— 1 ^{re} Phase. Dosage de l'acide periodique	77
— Méthode à l'acide sulfurique-iodure	78
— Méthode à l'acide arsénieux	78
— 2 ^e Phase. Dosage du formol	80
— Dosage mercurimétrique	81
— Dosage au dimédon	82
— 3 ^e Phase. Dosage de l'acide formique	83

DEUXIÈME PARTIE

Matières premières utilisées

Acide periodique	89
A). — Periodate de sodium	90
— Préparation du periodate de sodium basique $\text{IO}^-\text{Na}^+\text{H}^2$ par oxydation de l'iodure de sodium en milieu alcalin par l'hypobromite de sodium	90
— Analyse	91
B). — Periodate de baryum	95
— Préparation	95
— Analyse	97
Inositol	101
A). — Analyse de la phytine	103

B). — Etude de l'hydrolyse de la phytine par l'acide sulfurique dilué	104
— Dosage de l'inositol	105
— Dosage du phosphore	108
C). — Préparation de l'inositol pur	115

TROISIÈME PARTIE

Vérification et extension de la réaction de Malaprade

CHAPITRE PREMIER. — Vérification de la réaction de MALAPRADE sur le mannitol	117
— Isolement et caractérisation de l'acide formique. Principe.	127
— Résumé et conclusions	136
CHAPITRE II. — Vérification et extension de la réaction de MALAPRADE à d'autres polyalcools	139
— Principes généraux	139
— Glycol	141
— Conclusions	143
Extension de la réaction de MALAPRADE	144
— Dulcitol	144
— Conclusions	145
— Volémitol	146
— Conclusions	147
— Inositol	148
— Isolement et caractérisation de l'acide formique	161
— Evolution des solutions d'inositol oxydées par l'acide periodique	164
— Résumé et conclusions	169
— Résumé des chapitres 1 et 2	170
CHAPITRE III. — Action de l'acide periodique sur l'éthanol (alcool à fonction simple) et sur la pentaérythrite	173
— Ethanol	173
— Conclusions	173
— Pentaérythrite	174
— Résumé du chapitre 3	174
CHAPITRE IV. — Action de l'acide periodique sur les acides-alcools	176
— Acide glycolique	176
— Acide malique	177
— Acide tartrique	177
— Conclusions	179
— Caractérisation de l'acide glyoxylique. Technique	180
— Acide citrique. Conclusions	181
— Acide gluconique	182
— Conclusions	184
— Acide saccharique	185
— Conclusions	186
— Résumé du chapitre 4	187

CHAPITRE V. — Action de l'acide periodique sur les oses	188
— Dioxyacétone	188
— Caractérisation de l'acide glycolique	190
— Conclusions	191
— Glucose	192
— Conclusions	195
— Lévulose	196
— Interprétation des résultats	199
— Résumé du chapitre 5	200
Résumé et conclusions générales	203
Bibliographie	207
